Université de Paris-Sud
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir
LE GRADE DE DOCTEUR-ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Danielle DOWEK

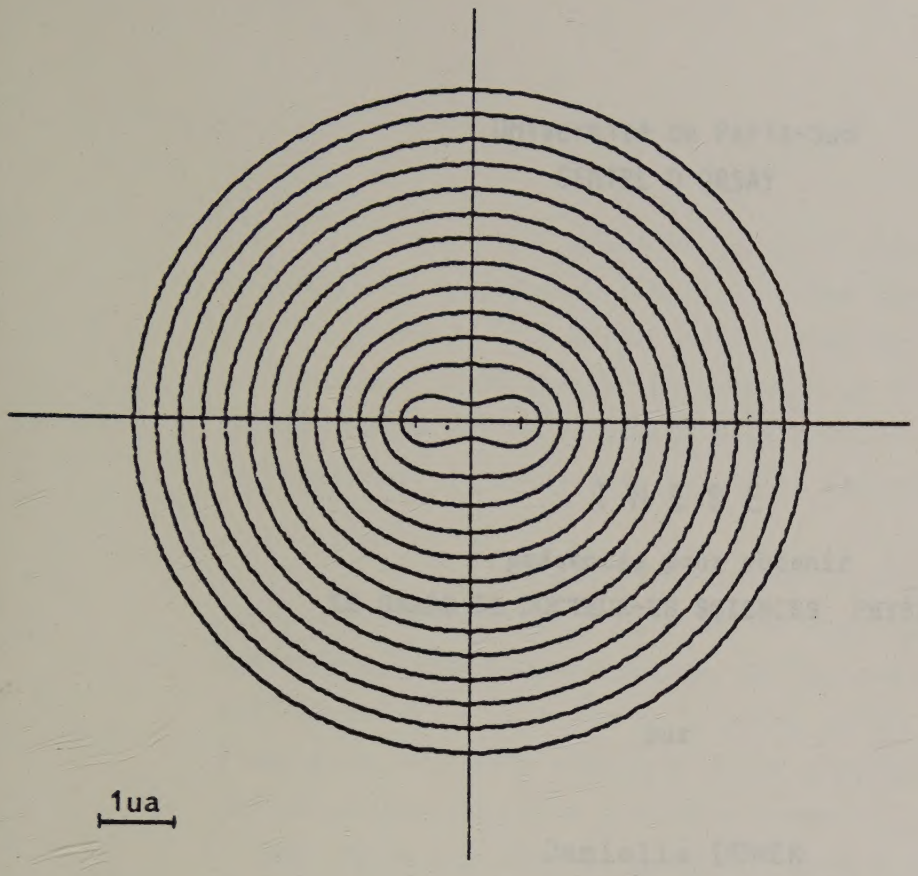
EXCITATION ELECTRONIQUE DANS LES COLLISIONS ATOME-MOLECULE AUX ENERGIES MOYENNES (0.2 à 3 keV)

Soutenue le 13 avril 1983, devant la Commission d'Examen

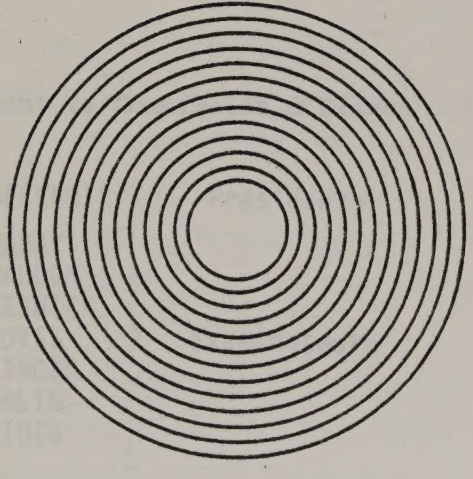
MM.	J.L. DELCROIX	Président
M.	BARAT	Examinateurs
J.	BAUDON	
A.	BESWICK	
P.	JOYES	
F.	LINDER	
A.	SALIN	
V.	SIDIS	

SUMMARY

A comprehensive investigation of the direct excitation and charge exchange processes in atom(ion)-molecule (He, He^+-H_2, N_2, O_2, CO, NO) collisions, in the medium energy range ($0.2 < E < 3$ keV) is presented. A qualitative interpretation of the electronic excitation mechanisms is attempted within an extension of the electron-promotion model to the triatomic collisional systems.



H_2



He

Contours d'égale densité électronique des partenaires de la collision $He(1s^2)$ et $H_2(1s\sigma_g{}^2)$.

Le contour externe correspond à la valeur $\rho_e = 6.1.10^{-5}$ *u.a.*
Les densités électroniques associées à deux contours adjacents diffèrent d'un facteur 2.

Université de Paris-Sud
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir
LE GRADE DE DOCTEUR-ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Danielle DOWEK

EXCITATION ELECTRONIQUE DANS LES COLLISIONS ATOME-MOLECULE AUX ENERGIES MOYENNES (0.2 à 3 keV)

Soutenue le 13 avril 1983, devant la Commission d'Examen

MM.	J.L. DELCROIX	Président
	M. BARAT	Examinateurs
	J. BAUDON	
	A. BESWICK	
	P. JOYES	
	F. LINDER	
	A. SALIN	
	V. SIDIS	

La rédaction de cette thèse est l'occasion de présenter la synthèse de résultats accumulés au cours des cinq dernières années... ; c'est aussi l'occasion pour moi de faire le point sur la diversité des compétences qu'il est aujourd'hui nécessaire de mettre en commun pour parvenir, dans le travail de recherche, à franchir de nouvelles étapes.

Il est pratiquement impossible en quelques lignes de préciser quel fut l'apport spécifique de chacun de mes camarades du Laboratoire des Collisions Atomiques à l'élaboration de ce travail. Je pense qu'ils savent combien j'apprécie leur aide efficace, leurs conseils, leur disponibilité : je les en remercie tous très sincèrement. C'est en même temps à leur expérience dans le travail d'équipe, à leur esprit d'ouverture et à l'ambiance amicale qu'ils ont su créer que je souhaite rendre hommage.

Assurant avec une grande compétence la direction scientifique de cette thèse, Michel BARAT a joué un rôle décisif dans le choix du sujet et dans son développement. Je lui suis très reconnaissante de l'intérêt constant qu'il a porté pour ce travail. Son enthousiasme pour la physique des collisions, son expérience approfondie de ce domaine et son exigence dans le travail expérimental m'ont beaucoup apporté.

Les concepts théoriques qui sont à la base de l'interprétation des résultats expérimentaux ont été élaborés par Victor SIDIS, que je remercie tout particulièrement pour la disponibilité qu'il a manifestée au cours de fréquentes discussions, y compris pendant la rédaction de ce mémoire, enrichissant à chaque fois mon intérêt pour le sujet et ma compréhension des phénomènes. Ces interactions suivies entre la théorie et les expériences ont certainement constitué un moteur pour le développement de ce travail.

Ces expériences ont été réalisées en collaboration étroite avec Daniel DHUICQ : son souci constant de rigueur, son expérience et sa ténacité nous ont permis des progrès sensibles qui ont conduit à l'obtention des distributions vibrationnelles résolues. Je remercie également J. POMMIER et VU NGOC TUAN pour leur collaboration aux mesures d'échange de charge.

La compétence technique et l'ingéniosité de Gérard LE BOURHIS et de Daniel RAGONNET nous ont été très précieuses. Je les remercie vivement de leur contribution à la construction et l'entretien des expériences.

Mes remerciements vont enfin aux personnes qui ont activement collaboré à la mise en forme de ce travail. Par sa présence attentive et son efficacité, Solange SANDMEIER m'a beaucoup aidée à clarifier la présentation de ces résultats. Maryse DOLE a assuré avec diligence et gentillesse la frappe de ce mémoire. Je remercie aussi Micheline SOYEZ pour son aide à réaliser les figures.

J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs J.L. DELCROIX, J. BAUDON, A. BESWICK, P. JOYES, F. LINDER, A. SALIN qui ont accepté de faire partie du jury de cette thèse. Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur DELCROIX pour avoir accepté d'en assurer la présidence, Monsieur Jacques BAUDON pour sa disponibilité dans des discussions au cours de ce travail et Monsieur Antoine SALIN, mon parrain au CNRS, pour l'intérêt constant qu'il a manifesté pour le développement du sujet. Je suis très reconnaissante à Monsieur F. LINDER, Professeur à l'Université de Kaiserslautern, de s'être intéressé à ce travail et d'apporter par sa présence l'expérience d'un spécialiste des collisions atome-molécule aux basses énergies.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I

EXCITATION ROTATIONNELLE ET VIBRATIONNELLE DE LA MOLECULE DANS L'ÉTAT ELECTRONIQUE FONDAMENTAL.

I- TECHNIQUES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX 8

A-EXCITATION ROTATIONNELLE RESOLUE DANS UN LARGE DOMAINE ANGULAIRE 10

B-EXCITATION VIBRATIONNELLE RESOLUE DANS UN LARGE DOMAINE ANGULAIRE 12

C-EXCITATION ROVIBRATIONNELLE INDUITE PAR COLLISION DANS LE DOMAINE DES ENERGIES MOYENNES 12

1- Diffusion vers l'avant

2- $0.5 < \theta < 3°$

3- $\theta >$ quelques degrés

II- MODELES ET TRAITEMENTS THEORIQUES DE L'EXCITATION ROVIBRATIONNELLE 16

A-EXCITATION ROTATIONNELLE 18

1- Résolution des équations couplées

2- Traitement classique de l'excitation rotationnelle 22

B-EXCITATION VIBRATIONNELLE 25

1- Approximation soudaine pour la rotation 25

2- Modèles semi-classiques 28

3- Cas des systèmes collisionnels plus complexes 33

C-EXCITATION ROVIBRATIONNELLE DANS LE DOMAINE DES ENERGIES MOYENNES 37
1- Diffusion vers l'avant 37
2- Diffusion aux petits angles 38
3- Diffusion aux grands angles 39
4- Discussion 42

III- CONCLUSION 47

CHAPITRE II

TRANSITIONS ELECTRONIQUES DANS LES COLLISIONS ATOME, ION-MOLECULE.

I- INTRODUCTION 51

II- ANALYSE DES PHOTONS EMIS LORS DE LA DESEXCITATION DES PRODUITS DE LA COLLISION 52

A-DISTRIBUTION VIBRATIONNELLE DES ETATS EXCITES 53
B-IDENTIFICATION DES PROCESSUS INELASTIQUES 57

III- MESURES DE PERTES D'ENERGIE 59

A-ANALYSE EN ENERGIE DES PARTICULES DIFFUSEES VERS L'AVANT 59
B-ANALYSE DIFFERENTIELLE EN ANGLE ET EN ENERGIE DES PARTICULES DIFFUSEES 61
1- Excitation directe 61
2- Echange de charge 62

IV- EXCITATION VIBRONIQUE DANS LES COLLISIONS ATOME-MOLECULE METTANT EN JEU UNE INTERACTION DE TYPE IONIQUE-COVALENT 63

V- CONCLUSION 65

CHAPITRE III

TRANSITIONS ELECTRONIQUES DANS LES COLLISIONS He^+, $He - He-H_2, N_2, O_2, CO, NO$, AUX ENERGIES MOYENNES (200eV - 3 keV).

I- INTRODUCTION 69

II- METHODE EXPERIMENTALE

A-PRINCIPE DES MESURES 70

B-MESURES DE TEMPS DE VOL 73

C-ANALYSE EN ENERGIE DES IONS DIFFUSES 75

III- CARACTERES COMMUNS AUX COLLISIONS $He^{(+)}$-DIATOME 79

A-CARACTERES GENERAUX DES PROCESSUS D'ECHANGE 79

DE CHARGE 79

B-EXCITATION DES VOIES EXOTHERMIQUES: MECANISME 81

DE TRANSITION DIRECTE

IV- EXCITATION ELECTRONIQUE DANS LES COLLISIONS He^+, $He-H_2$. 85

A-RESULTATS EXPERIMENTAUX 85

1-Collision $He-H_2$ 85

2-Collision He^+-H_2 86

B-INTERPRETATION "QUASI DIATOMIQUE" DES MECANISMES 87

D'EXCITATION

C-EXTENSION DU "MODELE DE PROMOTION"AUX SYSTEMES 93

TRIATOMIQUES

V- AUTRES PROCESSUS DANS LES SYSTEMES A COUCHES K 95

A-TRANSITIONS NON ADIABATIQUES DANS LES COLLISIONS 95

METTANT EN JEU L'INTERACTION DE TROIS COUCHES K

1-Collisions H_2^+-He aux énergies moyennes 95

2-Collisions H_2^+-He et He^+-H_2 à basse 97

énergie

3-Collisions H^+-H_2 aux énergies moyennes 101

B-EXCITATION DES ETATS $N \geqslant 3$ 103

VI- EXCITATION DES DEGRES DE LIBERTE INTERNES DE LA MOLECULE DISTRIBUTION VIBRATIONNELLE DES ETATS ELECTRONIQUES 107

A-RESOLUTION DES NIVEAUX VIBRATIONNELS 107

1-Excitation vibrationnelle de la molécule dans l'état électronique fondamental 107

2-Distribution vibrationnelle des états électroniques 109

B-ENVELOPPES DES DISTRIBUTIONS VIBRATIONNELLES DES ETATS ELECTRONIQUES EXCITES 111

VII- EXCITATION ELECTRONIQUE DANS LES COLLISIONS $He^{(+)}$- N_2, O_2, CO, NO 113

A-COMPARAISON DES SYSTEMES NEUTRES He-CO,NO et IONIQUES He^+-CO, NO, N_2, O_2. 113

B-SPECTROSCOPIE DES IONS MOLECULAIRES-MISE EN EVIDENCE DE NOUVEAUX ETATS 115

C-CONCLUSION 117

ARTICLE I

EXCITATION ELECTRONIQUE DANS LES COLLISIONS He^+-N_2, O_2 AUX ÉNERGIES MOYENNES. 118

ARTICLE II

EXCITATION ELECTRONIQUE DANS LES COLLISIONS He^+,He-H_2- EXTENSION DU MODÈLE DE PROMOTION DES ORBITALES MOLECULAIRES AUX SYSTEMES TRIATOMIQUES 139

ARTICLE III

Excitation electronique dans les collisions He^+, He-CO, NO aux energies moyennes. 156

ANNEXE I

Coordonnees reduites - Fonction de deflexion 190

ANNEXE II

Collisions atome-diatome. 195

I- EQUATIONS COUPLEES POUR LA DIFFUSION 196

II- TRANSITIONS ELECTRONIQUES INDUITES PAR L'INTERACTION D'ECHANGE

CONCLUSION

213

EXCITATION ELECTRONIQUE DANS LES COLLISIONS

ATOME MOLECULE AUX ENERGIES MOYENNES

(0.2 A 3 KEV)

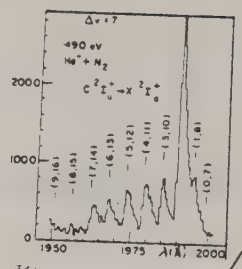
L'objet de ce travail est l'étude expérimentale des processus d'excitation directe et d'échange de charge dans les collisions atome (ou ion positif) - molécule ($He, He^+ - H_2$, N_2, O_2, CO, NO) aux énergies moyennes $0.2<E<3$ keV. Une interprétation qualitative des mécanismes d'excitation électronique en termes de transition entre états de la quasi-molécule formée pendant la collision est proposée dans le cadre d'une extension du modèle de promotion des orbitales moléculaires aux systèmes triatomiques.

COLLISIONS
ATOME - ATOME
AUX ENERGIES MOYENNES
ANALYSE EN ANGLE
ET EN ENERGIE

Collision atome-atome

Excitation en couches internes

COLLISIONS
ATOME-MOLECULE
AUX ENERGIES MOYENNES
SPECTROSCOPIE
OPTIQUE



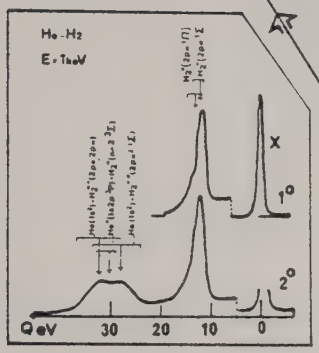
détection de
photons(ref. 7)

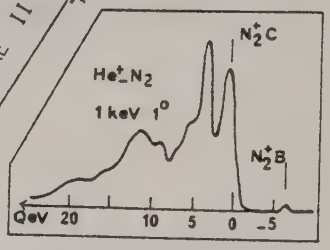
Modèle de promotion des orbitales moléculaires

CHAPITRE III

distribution vibrationnelle des états radiatifs

CHAPITRE II





spectre de perte d'énergie

COLLISIONS
ATOME-MOLECULE
AUX ENERGIES MOYENNES
ANALYSE EN ANGLE
ET EN ENERGIE

Excitation rovibrationnelle

CHAPITRE I

Transitions non adiabatiques

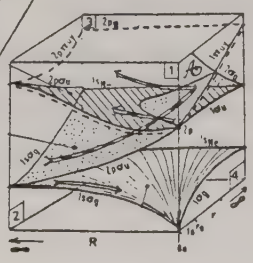


Photo ionisation. Rayonnement synchrotron

CO^{+*}; NO^{+*}

COLLISIONS
ATOME-MOLECULE
A BASSE ENERGIE

SPECTROSCOPIE DES
IONS MOLÉCULAIRES
TRÈS EXCITÉS

Réactions chimiques

fig.1

INTRODUCTION

L'analyse différentielle en angle et en énergie des produits de la collision pour les systèmes atome-diatome aux énergies moyennes constitue un thème de recherche qui se situe au "point de convergence" de différents domaines de la physique des collisions, comme cela est illustré sur le schéma de la figure 1. En particulier, les connaissances acquises par :
- l'étude des collisions atome-atome aux énergies moyennes,
- l'analyse de la distribution vibrationnelle d'états électroniques des molécules excitées par collision, au moyen de la spectroscopie optique,
- l'étude des collisions atome-molécule à basse énergie,
se sont révélées déterminantes pour l'interprétation qualitative des résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Cet aspect a inspiré la présentation de ce mémoire.

L'apport de l'étude des collisions atome-molécule dans le domaine des basses énergies ($E<50eV$) à la compréhension des mécanismes d'excitation des degrés de liberté internes de la molécule est examiné dans le chapitre I. Nous y proposons une synthèse des différentes causes d'excitation rotationnelle et vibrationnelle de la molécule dans l'état électronique fondamental en fonction de l'énergie et du paramètre d'impact de la collision. Nous discutons ensuite dans quelle mesure l'étude de l'excitation rovibrationnelle de la molécule permet de prévoir la distribution rovibrationnelle des états électroniques peuplés par la collision.

La spectroscopie optique constitue un outil privilégié pour accéder à la distribution vibrationnelle des états électroniques radiatifs des molécules. Dans le chapitre II, nous montrons que des caractères généraux peuvent être dégagés

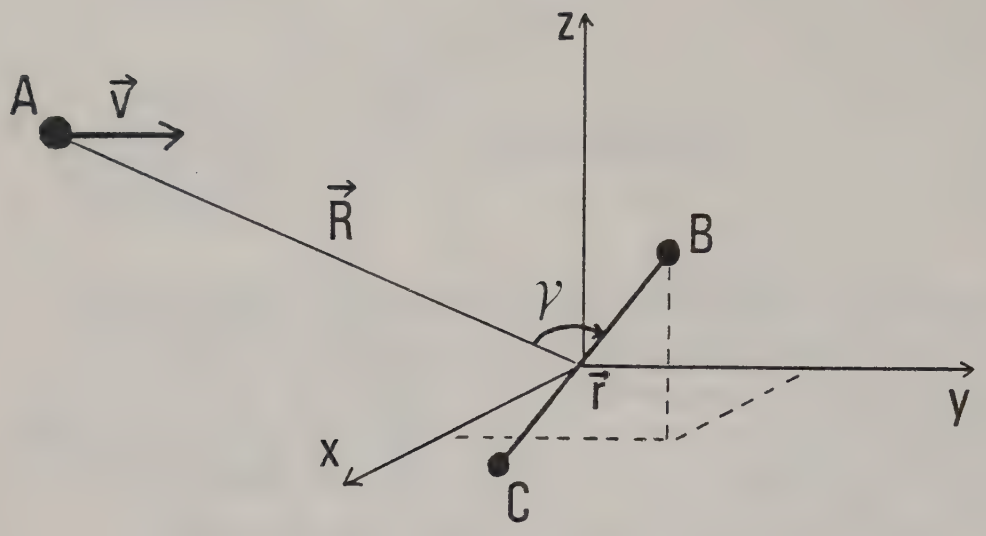
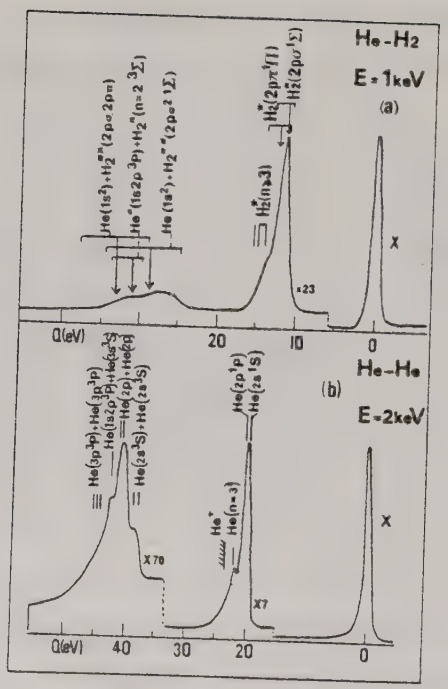


fig.2



Excitation privilégiée de un et de deux électrons "2p" dans les collisions He-H_2(a) et He-He (b).

fig.3

de l'analyse détaillée des résultats expérimentaux disponibles qui portent en particulier sur la comparaison systématique des distributions vibrationnelles mesurées avec celles prévues en utilisant le principe de Franck Condon[1]. L'étude des écarts à une distribution de type Franck Condon met en lumière un premier aspect du problème qui a trait à la comparaison du temps de collision avec les temps caractéristiques d'évolution des degrés de liberté internes de la molécule. Ces écarts peuvent être considérés en second lieu comme la manifestation d'un couplage entre l'état moléculaire étudié et d'autres états ou comme significatifs de la distance d'interaction à laquelle la transition se produit.

A cet égard, l'utilisation des techniques différentielles d'analyse en angle et en énergie des particules diffusées s'avère complémentaire de la spectroscopie optique et conduit à une information plus globale sur la collision. Ces techniques permettent en effet d'identifier l'ensemble des processus inélastiques et de déterminer leur importance relative en fonction du paramètre d'impact.

Le thème central de ce travail développé au chapitre III est l'étude des transitions électroniques d'excitation directe et d'échange de charge dans les collisions He^+,He-diatome. Dans le domaine des énergies moyennes, les temps caractéristiques de collision t_{col}, de vibration t_{vib} et de rotation t_{rot} satisfont à la relation d'inégalité suivante:

$$t_{col}(\simeq 10^{-15}s) < t_{vib}(\text{quelques } 10^{-14}s) \ll t_{rot}(\text{quelques } 10^{-11}s).$$

On peut alors considérer que le vecteur internucléaire de la molécule $\vec{r}$ reste fixe dans l'espace pendant la collision(fig.2).

L'examen des spectres de perte d'énergie des atomes He^+ et He diffusés par une cible moléculaire met en évidence de fortes similarités avec les résultats obtenus précédemment dans l'étude des collisions $He^{(+)}$- gaz rares, dans le même domaine d'énergie. En particulier, les analogies remarquables entre les collisions $He^{(+)}$-H_2 et $He^{(+)}$- $He^{2,3}$(fig.3) nous

ont conduit à généraliser aux collisions atome-diatome des mécanismes d'excitation électronique invoqués pour rendre compte des processus inélastiques dans les collisions atome-atome. L'interprétation actuelle des mécanismes de transition électronique entre états de la quasi-molécule formée pendant une collision atome-atome repose sur le modèle de promotion des orbitales moléculaires proposé par Fano et Lichten[4] et Barat et Lichten[5].

Nous étendons ici le modèle de promotion à des systèmes atome-diatome simples en vue d'interpréter l'ensemble des processus inélastiques identifiés dont certains présentent un caractère spécifiquement triatomique.

Ce travail constitue ainsi une nouvelle étape vers la compréhension des transitions non adiabatiques dans les collisions atome-molécule à basse énergie.

CHAPITRE 1

EXCITATION ROTATIONNELLE ET VIBRATIONNELLE DE LA MOLECULE DANS L'ETAT ELECTRONIQUE FONDAMENTAL

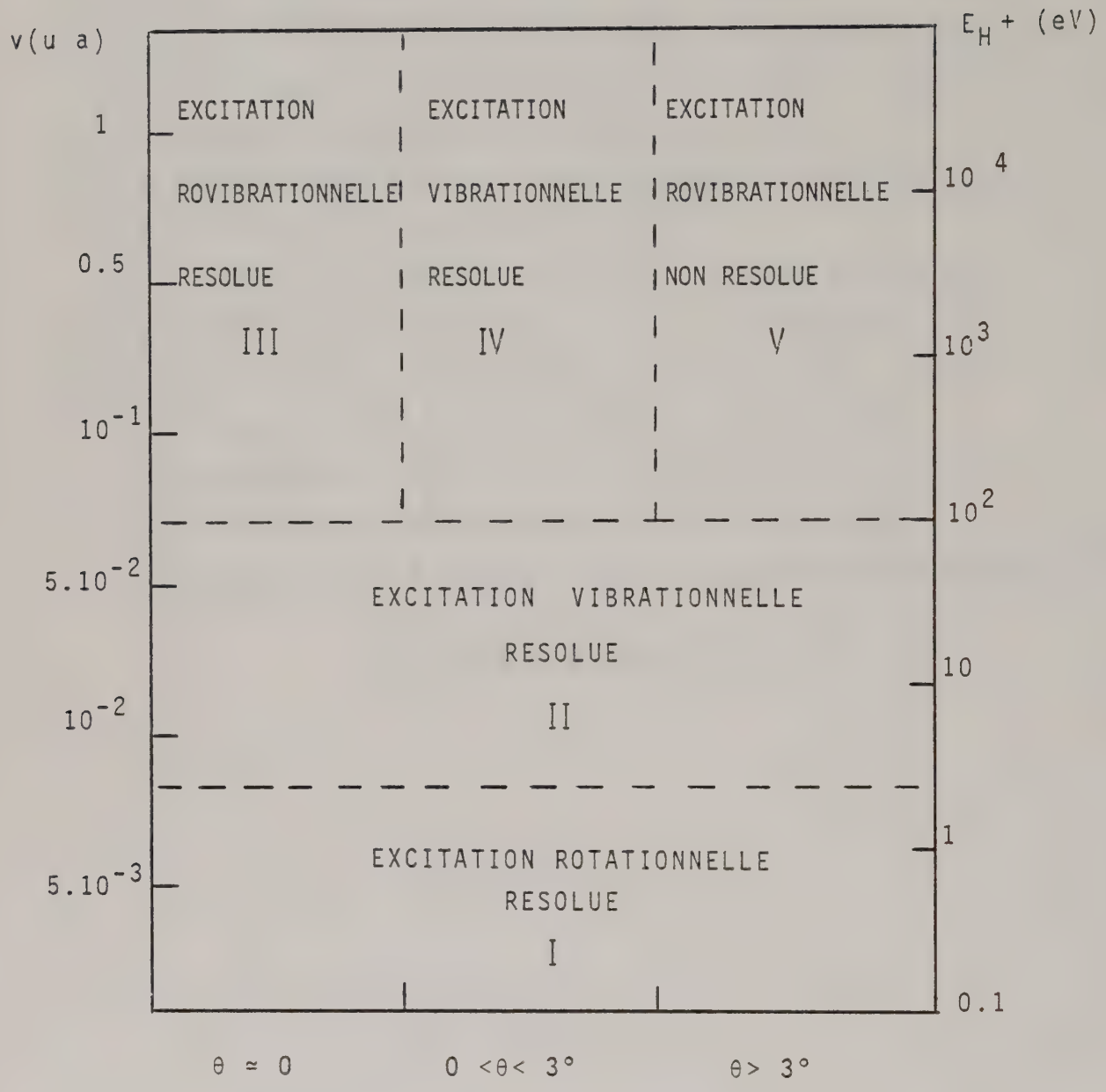

v(u a)
E_H^+ (eV)
1
0.5
10^{-1}
5.10^{-2}
10^{-2}
5.10^{-3}
10^4
10^3
10^2
10
1
0.1
EXCITATION ROVIBRATIONNELLE RESOLUE
III
EXCITATION VIBRATIONNELLE RESOLUE
IV
EXCITATION ROVIBRATIONNELLE NON RESOLUE
V
EXCITATION VIBRATIONNELLE RESOLUE
II
EXCITATION ROTATIONNELLE RESOLUE
I
θ ≃ 0
0 <θ< 3°
θ> 3°

fig.4

Dans ce premier chapitre , on s'intéresse à l'excitation rovibrationnelle de l'état électronique fondamental de la molécule induite par collision d'un atome neutre ou d'un ion positif. Nous avons recherché par cette revue d'un certain nombre de résultats expérimentaux et théoriques à présenter une synthèse des différentes causes d'excitation rovibrationnelle de la molécule, pour être en mesure de décrire correctement les transitions électroniques de l'état fondamental vers les états excités de la molécule.

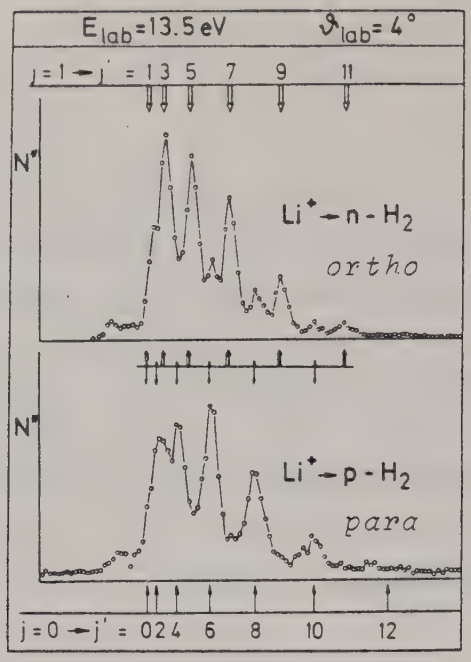
I- TECHNIQUES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

La mesure des sections efficaces d'excitation des états rotationnels et vibrationnels des molécules par collision de particules lourdes présente des difficultés de deux ordres. D'une part, l'identification des états vibrationnels dont la séparation en énergie est typiquement de l'ordre de 100meV et des états rotationnels qui sont séparés de quelques meV nécessite des mesures de haute résolution. D'autre part, dans le domaine des basses énergies (0.01 eV <E < 10 eV) la difficulté réside dans la réalisation de faisceaux d'ions ou de neutres et, le cas échéant dans la détection des particules neutres.

Deux techniques principales sont utilisées pour identifier les transitions inélastiques:

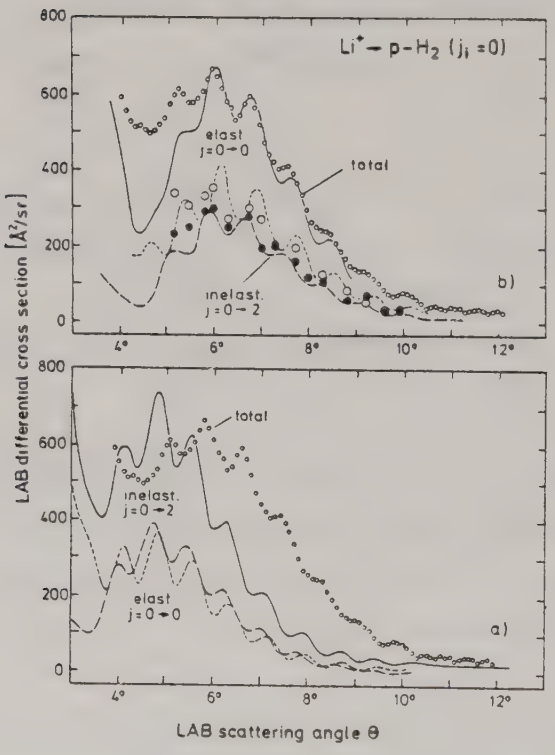
(i) la mesure de la variation d'énergie cinétique de la particule diffusée, au cours de la collision, permet d'identifier l'ensemble des processus, à condition que le système soit préparé dans un état initial connu.

(ii) différentes techniques spectroscopiques (spectroscopie optique, lasers) qui permettent de déterminer directement le changement d'état quantique de la molécule ne nécessitent pas la connaissance de l'état initial du système et sont plus performantes en résolution [8]. Cependant leur utilisation est restreinte à certaines transitions spécifiques. *Nous nous limitons ici à la discussion de résultats obtenus dans des expériences* de jets



TOF spectra of $^7Li^+$ ions scattered from n-H_2 (upper spectrum) and p-H_2 (lower spectrum). $E_{lab}(Li^+)$ = 13.5 eV; $\vartheta_{lab}(Li^+) = 4^\circ$; $\Delta\vartheta_{lab} = 0.4^\circ$ (E_{cm} = 3 eV; $\Theta_{cm} = 18^\circ$; $\Delta\Theta_{cm} = 1.7^\circ$).

fig.5 ref.11



Experimental differential cross sections measured at E_{lab} = 2.77 eV (E_{CM} = 0.6 eV) for total, elastic ($j = 0 \rightarrow 0$) and inelastic ($j = 0 \rightarrow 2$) scattering of Li^+-H_2 are compared with theoretical results for the nominal experimental energy of E_{CM} = 0.6 eV in (a) and for a smaller energy of E_{CM} = 0.5 eV in (b). The absolute values of the experimental results have been adjusted to match the absolute theoretical total cross sections. Excellent agreement both in the shape and relative magnitudes of elastic and inelastic cross sections is only found at E_{CM} = 0.5 eV. No satisfactory explanation for the apparent shift in energy has been found. ○, experimental; —, theoretical.

fig.6 réf.9

croisés ou de diffusion d'un faisceau incident monocinétique par une cible gazeuse contenue dans une chambre de collision, *pour lesquelles la variation de l'énergie cinétique E du projectile est mesurée en fonction de l'angle de diffusion* θ. La présentation des résultats est organisée en fonction des deux paramètres suivant : la vitesse de collision v (ou l'énergie cinétique d'un projectile H^+ dans le système de laboratoire) et l'angle de diffusion dans le laboratoire θ, comme cela est schématisé sur le diagramme de la figure 4.

A- EXCITATION ROTATIONNELLE RESOLUE DANS UN LARGE DOMAINE ANGULAIRE

(région I du diagramme (fig.4), 0.01 eV< E< quelques eV, $0<\theta<\Pi$)

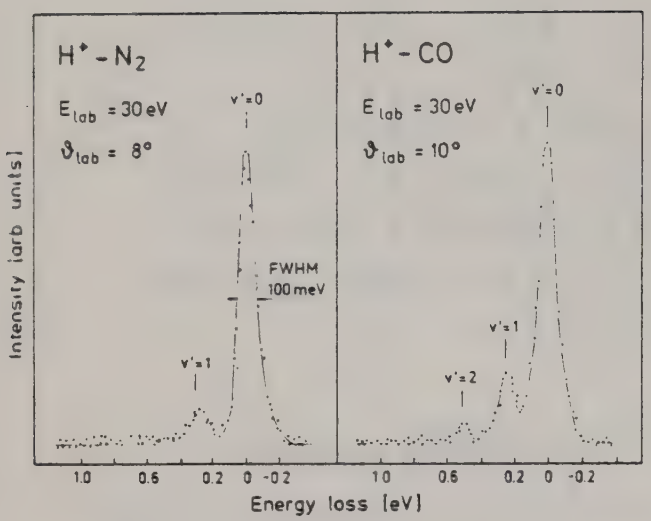
Dans ce domaine d'énergie l'excitation rotationnelle est le processus inélastique dominant. Une revue des principaux résultats est donnée par exemple par Faubel[9]. Les résultats les plus significatifs sont obtenus pour les collisions Li^+-H_2 et H^+-H_2, en effet :

(i) les niveaux rotationnels sont plus espacés pour les molécules légères (pour H_2 $\Delta E_{J=0 \rightarrow J=2} \simeq 50$ meV)

(ii) dans ce domaine d'énergie la détection des ions ne pose pas de problèmes alors que celles des neutres n'est possible que dans certains cas très particuliers [10].

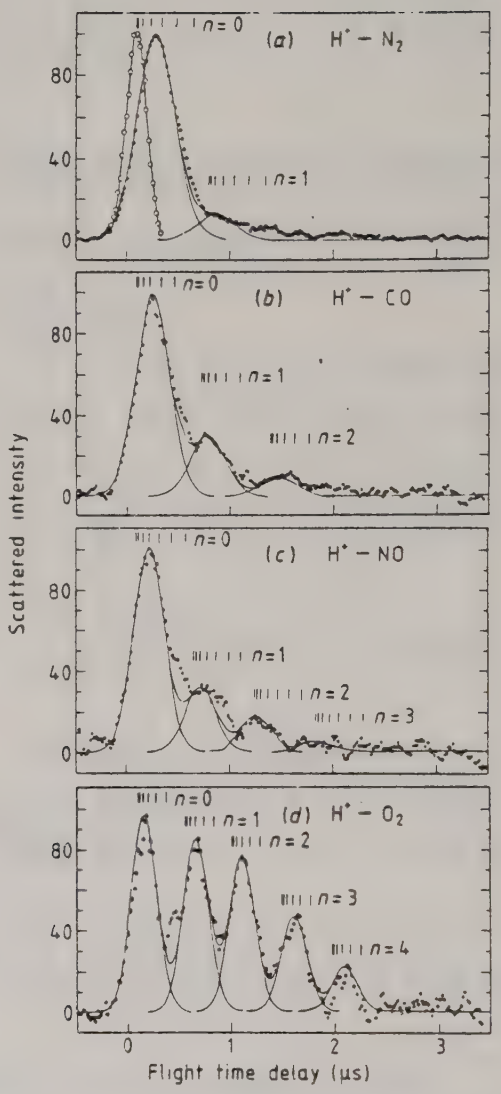
(iii) les systèmes simples H^+, Li^+- H_2 se prêtent plus aisément à un traitement théorique.

Sur la figure 5 sont présentés des spectres de perte d'énergie relatifs à ces systèmes collisionnels. Ces mesures résolues permettent la détermination des sections efficaces différentielles ou des probabilités relatives d'excitation en fonction de l'angle de diffusion θ(fig.6). Les sections totales sont calibrées à partir des résultats théoriques[12] et sont de l'ordre de quelques dizaines d'$\mathring{A}^2$.



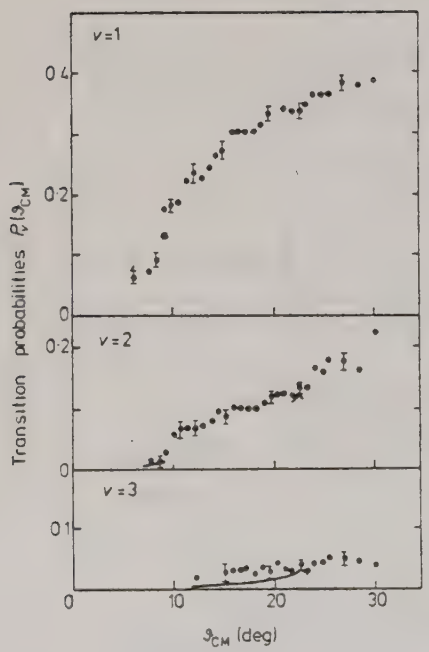
Energy-loss spectra for proton scattering from CO and N_2 at E_{lab} = 30 eV for scattering angles in the rainbow region.

fig.7 réf.14



Typical time-of-flight spectra of H^+ ions scattered from N_2, CO, NO, O_2 at E_{lab} = 9.8 eV and $\theta_{lab} = 20°$ are shown. The time-of-flight channel width is 0.02 μs. The intensities are averages over five channels plotted at the flight time of the middle channel. Vertical bars indicate the position of the peaks of inelastically scattered ions ($j_f = 0, 5, 10, \ldots$ for each n). An arrow indicates the position of the first electronic excited state of O_2. The spectra are fitted by Gauss curves. Also shown in the spectra of H^+-N_2 is a measured spectrum for pure elastic scattering of H^+ from Ar.

fig.9 réf.16



Vibrational excitation in H^+-H_2, E_{CM}=10eV

fig.8 réf.15

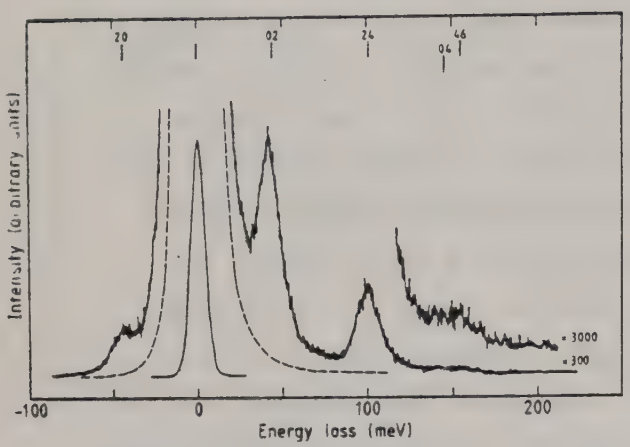
B- EXCITATION VIBRATIONNELLE RESOLUE DANS UN LARGE DOMAINE ANGULAIRE
(région II du diagramme fig.4 quelques eV< E< quelques eV,0<θ<Π)

1- En explorant un domaine d'énergies plus élevées on étudie l'excitation vibrationnelle de la molécule. La résolution des niveaux vibrationnels est plus aisée que celle des niveaux rotationnels et en conséquence le nombre des systèmes étudiés est plus grand[9,13],(fig.7). Dans ces travaux on mesure les sections efficaces différentielles et les probabilités d'excitation en fonction de l'angle de diffusion θ.Celles ci sont des fonctions croissantes de θ et atteignent des valeurs importantes(fig.8). Pour des valeurs fixées de E et de θ la probabilité d'excitation vibrationnelle est une fonction décroissante du nombre quantique v. La connaissance détaillée du comportement angulaire des sections efficaces différentielles, en particulier autour de θ=0 et de $\theta=\theta_R$ (effet arc en ciel) constitue un test des hyper surfaces de potentiel calculées pour l'état électronique fondamental de la molécule triatomique $(ABC)^+$, en particulier de la partie attractive du potentiel. Cependant, des résultats récents mettent en évidence des différences dans l'intensité des *transitions vibrationnelles inélastiques par les collisions* H^+-N_2,NO,CO,O_2 [16] (fig.9) *qui ne peuvent s'expliquer en raisonnant à partir de la seule surface de potentiel associée à l'état fondamental.*Ces résultats sont discutés au paragraphe (II.B.3).

2- Les premières mesures de pertes d'énergie d'atomes d'alcalins diffusés par des molécules d'halogènes ($K+Br_2,Cl_2$...) pour des énergies de collision de 20 eV à 150 eV sont présentées par Kleyn et al [17]. Les niveaux vibrationnels ne sont pas résolus mais la déconvolution des spectres montre que le transfert d'énergie de translation sous forme de vibration est important (ΔE>1 eV). Les sections efficaces totales sont de l'ordre de 10 $\mathring{A}^2$.

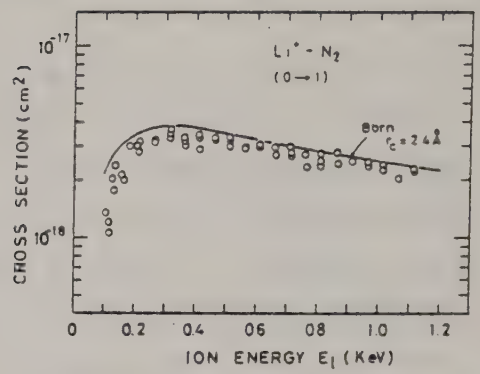
C - EXCITATION ROVIBRATIONNELLE INDUITE PAR COLLISION DANS LE DOMAINE DES ENERGIES MOYENNES (quelques 10 eV < E < quelques keV)

On distinguera dans ce domaine d'énergie trois types d'expérience mettant en évidence l'excitation des degrés de liberté internes de la molécule.



Typical energy-loss spectrum of 103 eV Li^+ incident on pure p-H_2.

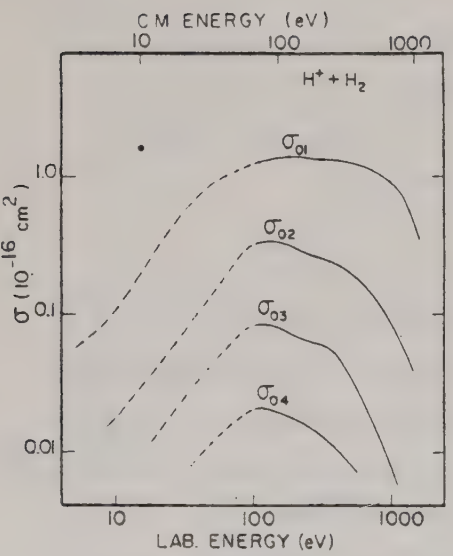
fig.10 réf.20



Measured cross sections of the vibrational excitation in the system of Li^+-N_2. Below 300 eV, the data indicate the partial cross sections

The excitation of $v'=2$ is below the limit of the detectability. The Born cross section calculated by eq. (3) is shown in the figure.

fig.11b réf.19



H^+-H_2 vibrational excitation cross sections. The solid-line portion indicates total cross-section value and the dashed line indicates partial cross section measured in the forward direction from $\Theta = 0°$ to $\Theta = 1.9°$. • is the cross section obtained from the relative differential cross sections of Udseth *et al.*

fig.11a réf.18

Cible BC	σ_{max} (A^2)	E_{max} (eV)	1/v (u.a)	t_{vib} (u.a)
H_2	$7.5\ 10^{-2}$	500	18.9	50
N_2	$3.3\ 10^{-2}$	300	24.4	93
CO	0.7	250	26.3	100
O_2	0.16	150	34.5	140

Table 1 réf.19
Collisions Li^+-BC

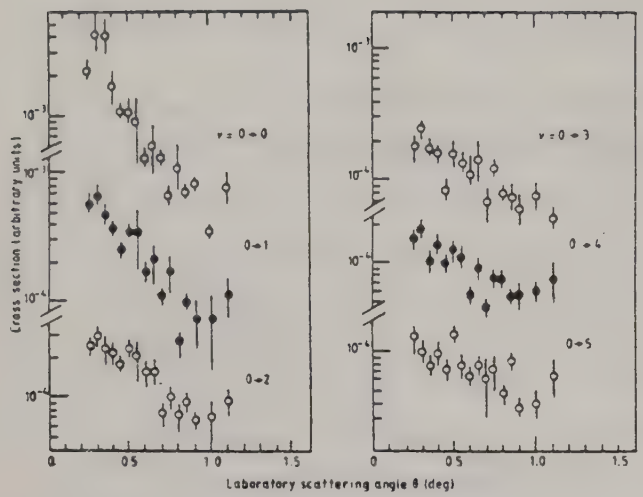
1- diffusion vers l'avant ($\theta = 0° \pm \delta\theta$, région III du diagramme fig.4)

L'analyse en énergie des ions diffusés vers l'avant met en évidence la résolution des niveaux vibrationnels [18,19] et même rotationnels [20] des molécules (fig. 10). *Ces résultats constituent de plus les premières mesures absolues de sections totales d'excitation rovibrationnelle:* en effet le cône de diffusion est fortement piqué autour de 0° dès que l'énergie de collision est supérieure à quelques centaines d'eV. Les sections efficaces totales d'excitation vibrationnelle atteignent un maximum peu accentué (fig.11) pour une valeur de l'énergie allant de 100 eV à 500 eV suivant la molécule étudiée (table 1°). Le maximum des sections efficaces totales d'excitation rotationnelle se situe à des énergies nettement inférieures à celles explorées ici. Ce type de mesure *exclut par principe* toute détermination de probabilités relatives d'excitation vibrationnelle ou rotationnelle puisque le pic de diffusion élastique est superposé au faisceau incident dans les spectres de perte d'énergie.

2- 0.5 <θ<3° (région IV du diagramme fig.4)

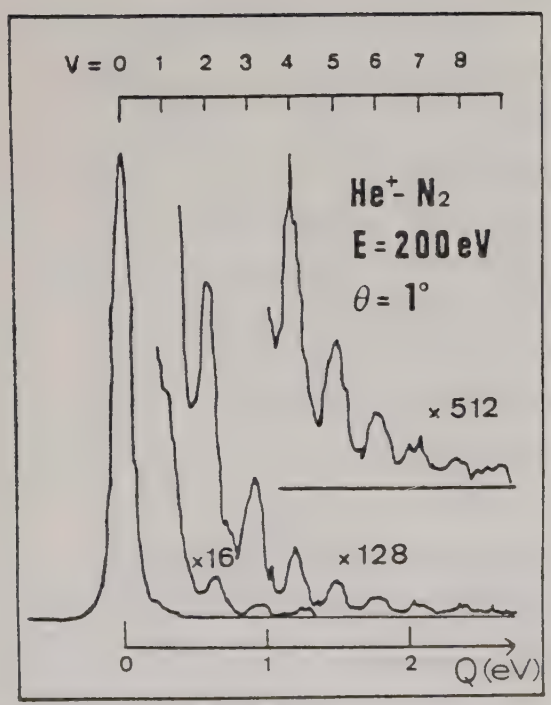
Dans ce domaine angulaire restreint, certaines expériences [21,23] s'affranchissant des "ailes" du faisceau incident par une résolution angulaire améliorée, rendent accessible la mesure des sections efficaces différentielles pour des niveaux vibrationnels résolus. Les probabilités relatives d'excitation vibrationnelle sont faibles pour les systèmes étudiés (P_{vib}<25% pour He^+-H_2 à 500 eV, (fig.12) et P_{vib}< 10% pour He^+- N_2 à 200 eV (fig.13)) et diminuent quand l'énergie de collision augmente. Le domaine angulaire pour lequel ces mesures différentielles résolues sont possibles est limité :

(i) par la résolution en énergie qui se dégrade rapidement quand l'angle de diffusion augmente : à l'élargissement cinématique $\delta E = 2\frac{M_p}{M_c} E\theta\delta\theta$ s'ajoute l'effet de l'agitation thermique [23]: $\delta E_T = k \frac{M_p}{M_c} E^{1/2}\theta$. (ces expressions sont établies pour une collision entre un projectile de masse M_p et une cible de masse M_c , $\delta\theta$ représente la résolution angulaire du faisceau diffusé),



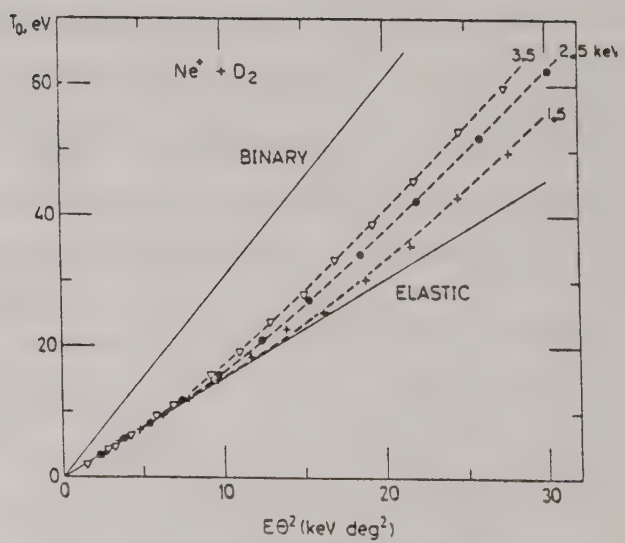
Set of differential cross sections measured for vibrational excitation up to $v = 5$ at an impact energy of 510 eV for He^+ ions scattered by H_2 molecules. For the sake of clarity, the different cross sections are shifted vertically. The error bars are the mean standard deviations over four to five measurements.

fig.12 réf.21



ELS of scattered He^+ from He^+-N_2 collision showing weak excitation of the resolved vibrational levels of the N_2 ground state.

fig.13 réf.22



A plot showing the quasielastic energy loss in the $Ne^+ + H_2$ collision for incident energies: + −1.5 keV, • −2.5 keV, and ▽ −3.5 keV. The symbol T_0 ≡ represents the most probable energy loss.

fig.14 réf.25-c

(L C A M)

(ii) par le faible flux d'ions diffusés en dehors du cône de diffusion"vers l'avant"
(iii) par le fait qu'aux grands angles de diffusion est associé un transfert d'énergie supplémentaire aux degrés de liberté internes de la molécule qui est discuté au paragraphe suivant.

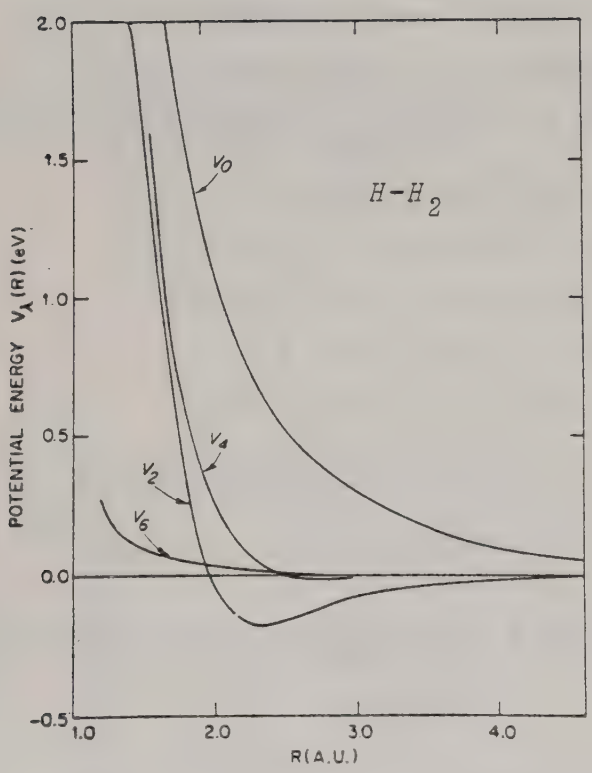
3- θ>quelques degrés (région V dù diagramme fig.4)

Ces conditions expérimentales correspondent aux collisions les plus"violentes" : l'excitation rovibrationnelle de l'état électronique fondamental de la molécule n'est pas résolue jusqu'à présent, mais on accède par l'enregistrement des spectres de perte d'énergie à l'enveloppe de la distribution des niveaux excités [24,25,26]. La mesure de la perte d'énergie la plus probable (MPEL) du pic associé à la diffusion quasi élastique, et celle de l'élargissement de ce pic en fonction de l'angle réduit $\tau=E\theta$(annexe 1) mettent en évidence le passage du régime de collision dit "élastique"(le projectile est diffusé par l'ensemble de la molécule) au régime de collision dit "binaire" (le projectile interagit de façon privilégiée avec l'un des atomes du diatome)(fig.14).Ce transfert *continu* d'énergie de translation aux degrés de liberté internes de la molécule provoque s'il est suffisant sa *dissociation*[24].

II - MODELES ET TRAITEMENTS THEORIQUES DE L'EXCITATION ROVIBRATIONNELLE

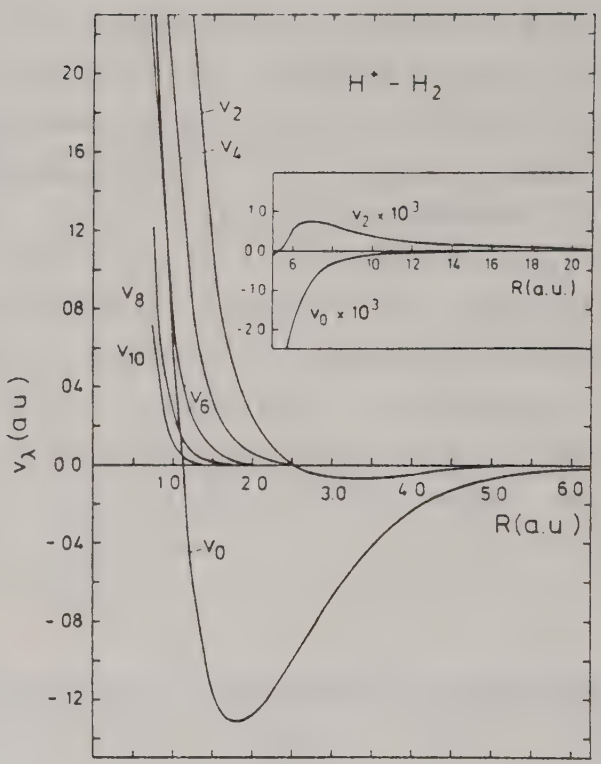
INTRODUCTION

A chacun des cinq domaines (v ou E,θ) que nous avons distingués dans le paragraphe I (fig.4) sont associés certains traitements théoriques privilégiés, dont les hypothèses de départ sont déterminées par la spécificité du problème collisionnel : en particulier le temps de collision et le domaine de distances internucléaires R exploré. Nous exposons ici les lignes directrices et les principaux résultats de quelques modèles théoriques décrivant l'excitation rovibrationnelle de l'état fondamental de la molécule.



Components $V_\lambda(r, R)$ of the Porter-Karplus surfaci averaged over the $v=0$, $J=0$ state of H_2

réf. 32



Potential components $V_\lambda(R)$ for the H^+–H_2 surface with $r = r_e$. The inset is an enlargement of the long-range potential produced by the charge-induced dipole and quadrupole interactions.

réf. 28

fig. 15

La plupart de ces modèles n'utilisent que la surface de potentiel $V(R,r,\gamma)$ calculée dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer associée au "triatome" ABC^+ dans l'état électronique de la voie d'entrée $A^+ + BC(X)$. Les potentiels $V(R,r)$ ont été calculés pour les systèmes simples H^+-H_2 [27], $H-H_2$ [28], Li^+-H_2 [29]... dans l'état fondamental; pour les petites distances internucléaires (R<quelques u.a) ces calculs utilisent des méthodes *ab initio* SCF(Champ Self Consistent), CI (interactions de configuration) ou des traitements par perturbation. Ces potentiels sont prolongés par continuité au domaine des plus grandes distances de façon à décrire correctement les interactions électrostatiques qui dominent à grande portée, de type Van Der Waals pour les systèmes neutres (A+BC) et charge-dipôle ... développement multipolaire pour les systèmes ioniques (A^++BC). On utilise très souvent un *développement limité du potentiel en polynomes de Legendre :*

$$V(\vec{R},\vec{r}) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R,r)\, P_{\lambda}(\cos\gamma) \qquad (\lambda \text{ pair si le diatome est homonucléaire})$$

$V_0(R,r)$ décrit la partie sphérique du potentiel, alors que l'anisotropie du potentiel est gouvernée par les termes $V_2(R,r)$ à grande portée et $V_4(R,r)$ à courte portée (fig.15). Cependant comme nous le discutons à la fin de ce chapitre (II C 4) il apparaît nécessaire dans certains cas *d'inclure dans le traitement de l'excitation rovibrationnelle de l'état électronique fondamental le couplage de celui-ci avec les états électroniques excités*. Nous reprenons ici la classification proposée dans l'exposé des résultats expérimentaux: il apparaît bien sûr des domaines (v,θ) pour lesquels différents traitements théoriques présentent un recouvrement.

A - *EXCITATION ROTATIONNELLE*

1- *Résolution des équations couplées*

Différentes méthodes de résolution des équations couplées ont été développées pour calculer les sections

efficaces différentielles d'excitation rotationnelle. Nous rappelons ici très brièvement la formulation du problème proposée par Arthur et Dalgarno[30]. L'équation de Schrödinger déterminant la fonction d'onde $\Psi_{v,j}(r,R)$ du système s'écrit:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + H_{int}(\vec{r}) + V(\vec{r},\vec{R}) - E_{v,j} \right] \psi_{vj}(\vec{r},\vec{R}) = 0 \quad (1)$$

énergie cinétique du mouvement relatif	hamiltonien du mouvement interne de la molécule	potentiel d'interaction $A^{(+)}$-BC	énergie totale

Si l'énergie de collision est inférieure au seuil d'excitation vibrationnelle (E <.5 eV pour H_2 par exemple) on peut en première approximation considérer la molécule comme un rotateur rigide. Le mouvement est alors adiabatique pour la vibration et on suppose que celle ci est découplée de la rotation. La fonction d'onde du système s'écrit $\psi_j(\hat{r},\vec{R})$ et le mouvement interne du diatome est décrit par l'équation :

$$H_{int}\, Y_{jm_j}(\hat{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\hat{r}} - \varepsilon_j \right) Y_{jm_j}(\hat{r}) = 0$$

où ε_j=Bhc j (j+1) au 1er ordre, et les fonctions Y_{jm_j} sont les harmoniques sphériques si l'état électronique du diatome est un état de symétrie Σ.La fonction d'onde du système atome-diatome est développée sur une base de fonctions propres du moment angulaire total $\psi_{jl}^{JM}(\hat{r},\vec{R})$ où l est le moment cinétique orbital du mouvement relatif et $\vec{J}=\vec{j}+\vec{l}$

$$\psi_j(\hat{r},\vec{R}) = \sum_{JMl} \Psi_{jl}^{JM}(\hat{r},\vec{R}) \qquad (2)$$

où $\Psi_{jl}^{JM}(\hat{r},\vec{R}) = \sum_{j'l'} \frac{1}{R} U_{j'l'}^{J}(R)\, Y_{j'l'}^{JM}(\hat{r},\hat{R})$

La fonction $Y_{j'l'}^{JM}(\hat{r},\hat{R})$ décrit la dépendance angulaire de la collision.

$$Y^{JM}_{j'l'}(\hat{r},\hat{R}) = \sum_{m'_j\, m'_l} (j'l'm'_j m'_l \,|\, j'l'JM)\; Y_{j'm'_j}(\hat{r})\; Y_{l'm'_l}(\hat{R})$$

Le report de l'expression (2) de la fonction d'onde totale $\Psi_j(\hat{r},\vec{R})$ dans l'équation de Schrödinger (1) conduit au système d'équations différentielles dont sont solutions les fonctions d'onde radiales $U^J_{j'l'}(R)$. Il apparaît clairement que *les états rotationnels j' sont couplés par la dépendance angulaire du potentiel $V(\hat{r},\vec{R})$: c'est la partie anisotrope (non sphérique) du potentiel d'interaction qui est responsable de l'excitation rotationnelle de la molécule.*

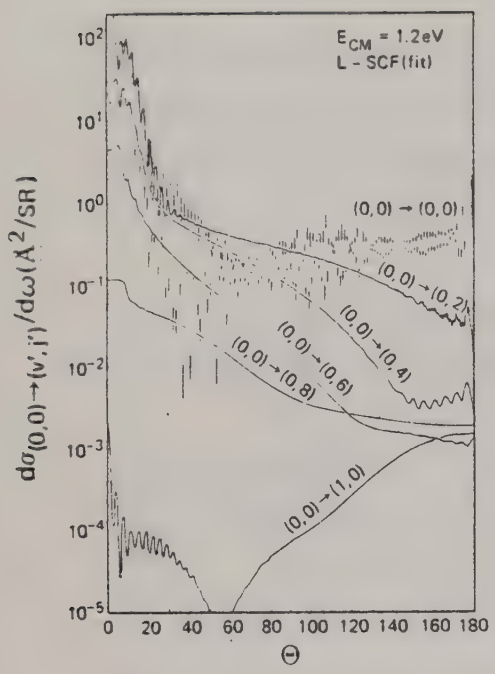
$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k^2_{j'} - \frac{l'(l'+1)}{R^2}\right] U^J_{j'l'}(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{j''l''} \langle j'l' | V(r,R) | j''l'' \rangle\, U^J_{j''l''}(R) \quad (3)$$

où $k^2_j = (E_j - \varepsilon_j)\,\frac{2\mu}{\hbar^2}$

Ce formalisme se généralise immédiatement au cas d'un rotateur vibrant [31].

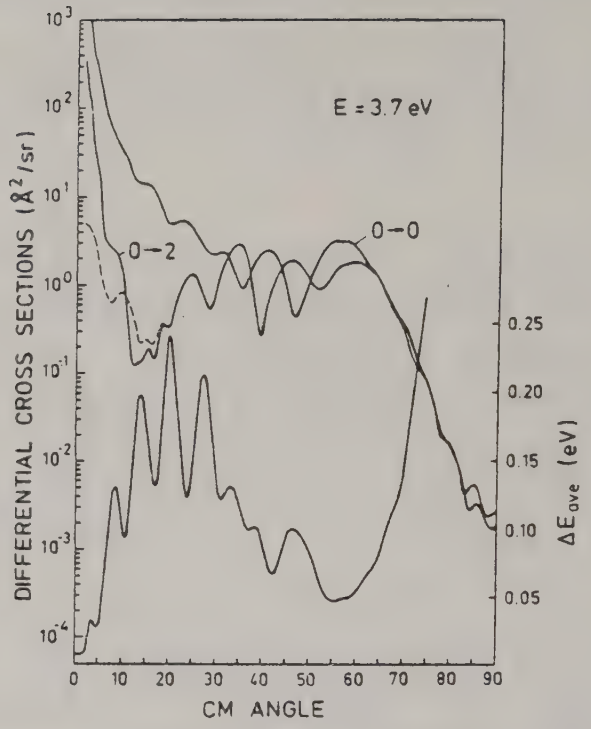
Les sections efficaces différentielles d'excitation rotationnelle $\sigma_{o\to j}(\theta)$ calculées pour les collisions Li^+-H_2 [12] et H^+-H_2 [32] mettent en évidence de fortes probabilités relatives d'excitation en particulier pour la transition $j=0 \longrightarrow j=2$ (fig.16,17). Le maximum fortement prononcé des sections efficaces inélastiques aux petits angles de diffusion reflète la contribution importante des grands paramètres d'impact au processus d'excitation rotationnelle (cf annexe 1). Dans le domaine angulaire où ces calculs peuvent être comparés aux résultats expérimentaux l'accord est satisfaisant [9,33].

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en utilisant des méthodes analogues pour les collisions H-H_2 [34] ou He-H_2 [35] met en évidence que *les sections efficaces totales élastique et inélastiques d'excitation rotationnelle sont plus faibles pour les systèmes neutres:* ce comportement s'explique naturellement si on note que les interactions électrostatiques à grande portée et par suite l'anisotropie du



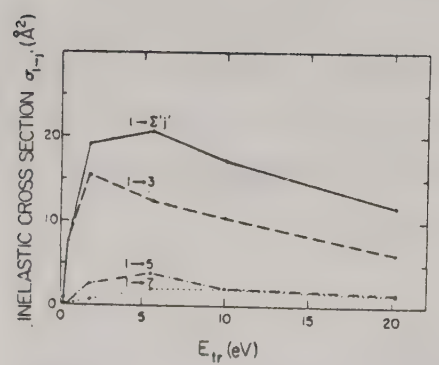
Differential inelastic cross sections for transitions $(0,0) \to (v', j')$ from the L–SCF (fit) potential energy surface at 1.2 eV. Expansion for pure rotational transitions is $\{v = 0; j = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12\}$; expansion for vibrational transition is $\{v = 0; j = 0.2, 4, 6, 8, 10\}$, $\{v = 1; j = 0, 2, 4, \}$, $\{v = 2; j = 0, 2\}$.

$Li^+ - H_2$ collision fig. 16 réf. 12



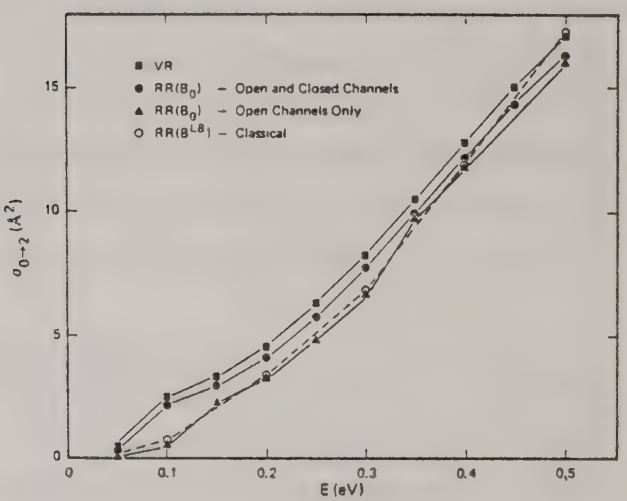
The elastic and the $0 \to 2$ rotationally inelastic differential cross sections for $H^+ - H_2$ at 3.7 eV. The dashed curve represents the $0 \to 2$ cross section neglecting the large-range contribution due to the charge-quadrupole interaction. All curves contain a $\Theta = \pm 2°$ resolution average. The bottom curve is the average rotational energy transfer with the energy scale given on the right.

fig. 17 réf. 32



Integral inelastic cross sections for $Li^+ + H_2(j = 1)$ vs E_{tr}, for $\Delta j = 2$, 4, 6, and also summed over all $j' \neq j$ to give total inelastic cross section.

calcul classique fig. 18 réf. 37



calcul quantique fig. 19 réf. 31

potentiel sont plus faibles pour des collisions neutre-diatome que pour des collisions ion-diatome.

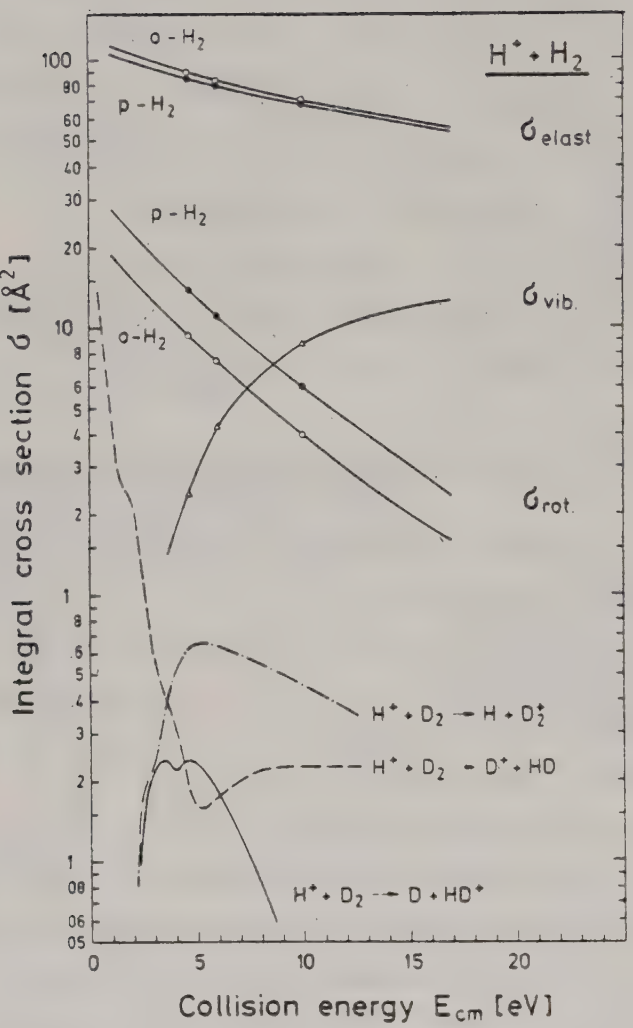
Quand l'énergie de collision devient de l'ordre de l'énergie de seuil d'excitation vibrationnelle le nombre d'états quantiques du système (v,j) accessibles augmente et le nombre d'équations couplées qui est égal au nombre de voies ouvertes (v,j,l) dans le traitement quantique devient très important. Il est alors nécessaire d'introduire des méthodes qui permettent d'établir une sélection parmi les voies ouvertes ou de découpler le mouvement relatif des partenaires de la collision du mouvement interne du diatome[36].

2- *Traitement classique de l'excitation rotationnelle*

Un éclairage intéressant est apporté par le modèle classique développé par Bernstein et al[37] qui étudient l'excitation rotationnelle de la molécule H_2 assimilée à un rotateur rigide , induite par impact d'ions Li^+. Les équations de la mécanique dans lesquelles on introduit les forces $\vec{F}_s$ et $\vec{F}_a$ qui dérivent respectivement des parties sphérique V_s et anisotrope V_a du potentiel calculé par Lester pour le système Li^+-H_2 [29] sont résolues pour un ensemble de paramètres définissant l'état initial. La comparaison des résultats (dépendance angulaire des sections efficaces...) avec ceux obtenus en assimilant la molécule à un *ellipsoïde rigide* auquel le projectile transmet une *impulsion soudaine* au moment du choc met en évidence l'importance des effets stériques .

La section totale d'excitation rotationnelle calculée pour des énergies de collision $0<E<20$ eV(fig.18) pour lesquelles on ne dispose pas de résultats expérimentaux est en très bon accord avec les calculs quantiques entre 0 et 0.5 eV (fig.19).

Il est intéressant d'utiliser ces résultats pour comparer l'ordre de grandeur des temps caractéristiques associés à la collision. On peut par exemple estimer la vitesse angulaire du projectile quand la section totale d'excitation



$\sigma_{elast.} = \sigma^{n=n'=0}_{j=j'=0}$ for $p-H_2$

$= \sigma^{n=n'=0}_{j=j'=1}$ for $o-H_2$

$\sigma_{rot} = \sum_{j'=2}^{10} \sigma^{n=n'=0}_{j=0\to j'}$ for $p-H_2$

$= \sum_{j'=3}^{11} \sigma^{n=n'=0}_{j=1\to j'}$ for $o-H_2$

$\sigma_{vib} = \sum_{n'=1}^{3} \sigma_{n=0\to n'}$ (rotationally summed)

Integral cross sections vs. collision energy for various processes of the $H^+ - H_2$ (D_2) system. Non-reactive cross sections: theoretical results from ref. 44 ; reactive cross sections: experimental data from ref. 38

fig.20 réf.13

rotationnelle est maximale et la comparer à la vitesse de rotation de la molécule W_r :
pour la molécule H_2 dans l'état j= 1, la condition :

$\frac{1}{2} I W_r^2 = Bj(j+1)$ donne $W_r \simeq 8.10^{-4}$ u.a

Si a est de l'ordre de grandeur de la distance internucléaire R à partir de laquelle l'excitation rotationnelle est probable, on peut estimer a à partir de la valeur du maximum atteint par la section totale en utilisant la relation $\pi a^2 \simeq \sigma_{max}$ car on sait que la probabilité de transition est importante (P>1/2). Cette estimation conduit pour une section efficace σ_{max} de 20 $Å^2$ à : $a \simeq 5\ a_0$ .L'énergie de collision pour laquelle la section est maximale étant de l'ordre de 1eV on peut évaluer la vitesse angulaire du projectile wp :

$$W_p \simeq \frac{v}{a} \qquad W_p \simeq 9.10^{-4} \text{ u.a}$$

Ce raisonnement très simple montre que les deux vitesses angulaires sont du même ordre de grandeur ; ceci est en accord avec le concept général suivant : dans le domaine expérimental I (fig.4) pour lequel l'excitation rotationnelle est le processus inélastique dominant, *le maximum des sections totales d'excitation rotationnelle est obtenu pour des énergies de collision telles que"le temps de collision est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique de la rotation."*
Il faut remarquer que l'ensemble des modèles théoriques discutés ne prennent pas en compte l'existence des voies réactives pour la collision. Or des résultats expérimentaux relatifs au système $H^+ + D_2$ [38] montrent que dans le domaine des basses énergies (E < 2-3eV) les sections efficaces totales mesurées pour la voie réactive $H^+ + D_2 \longrightarrow D^+ + HD$ sont du même ordre de grandeur que les sections totales d'excitation rotationnelle calculées (fig.20). Il serait donc plus satisfaisant que le traitement théorique du système collisionnel H_3^+ tienne compte du couplage avec l'ensemble des voies inélastiques.

B- *EXCITATION VIBRATIONNELLE* quelques eV < E < quelques 10 eV

1- *Approximation soudaine pour la rotation*

Dès que le temps de collision est petit devant le temps caractéristique associé à la rotation (ou dès que $\Delta E_{rot} \ll E$ (énergie de translation)) *on peut considérer que l'orientation de la molécule reste fixe dans l'espace pendant la collision*. Cette hypothèse est à l'origine de plusieurs types d'approximations discutées par exemple par Secrest [39]. Elle permet de réduire de façon significative le nombre des voies associées à des états rotationnels excités. Contrairement à des approximations plus "brutales" telle que celle de la "breathing sphere" [40] qui consiste à moyenner la partie anisotrope du potentiel sur les angles β et ψ (fig.3) avant de l'introduire dans les équations couplées ces méthodes (par exemple : hamiltonien effectif: Rabitz [41] modèle de Mac Guire et Kouri [42], approximation soudaine d'ordre infini IOS : Pack et al [43] ...) simplifient l'étude des transitions vibrationnelles en réduisant considérablement le temps de calcul, tout en donnant une description raisonnable des transitions rotationnelles elles-mêmes.

Soit $\frac{1}{R} U^J_{\alpha l}(R)$ la partie radiale du développement de la fonction d'onde du système définie au paragraphe A.1 où α représente maintenant l'ensemble des nombres quantiques caractérisant l'état interne de la molécule : $\alpha=(v,j)$: les fonctions $U^J_{\alpha l}(R)$ sont solutions du système d'équations couplées (3)

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k_\alpha^2 - \frac{l(l+1)}{R^2}\right] U_{\alpha l}(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{\alpha' l'} V_{l\alpha l'\alpha'}(R)\ U_{\alpha' l'}(R) \qquad (4)$$

où le terme de couplage s'écrit : $V_{l\alpha l'\alpha'}(R) = \langle l\alpha | V(\vec{r},\vec{R}) | l'\alpha' \rangle$

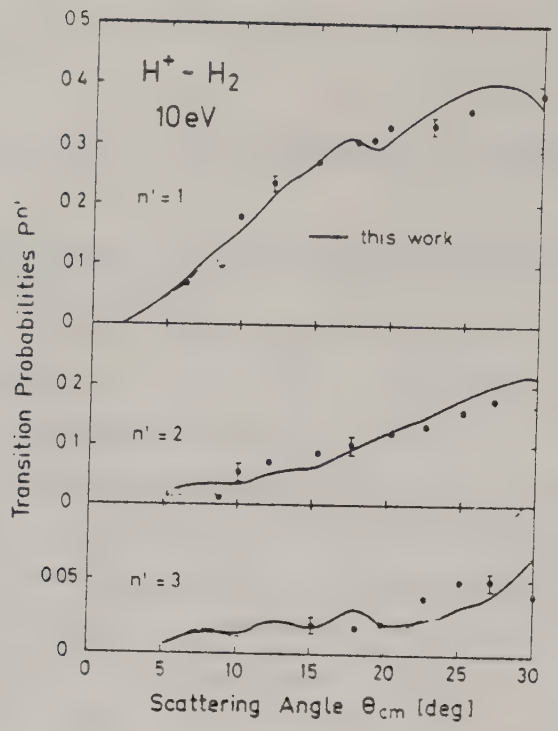
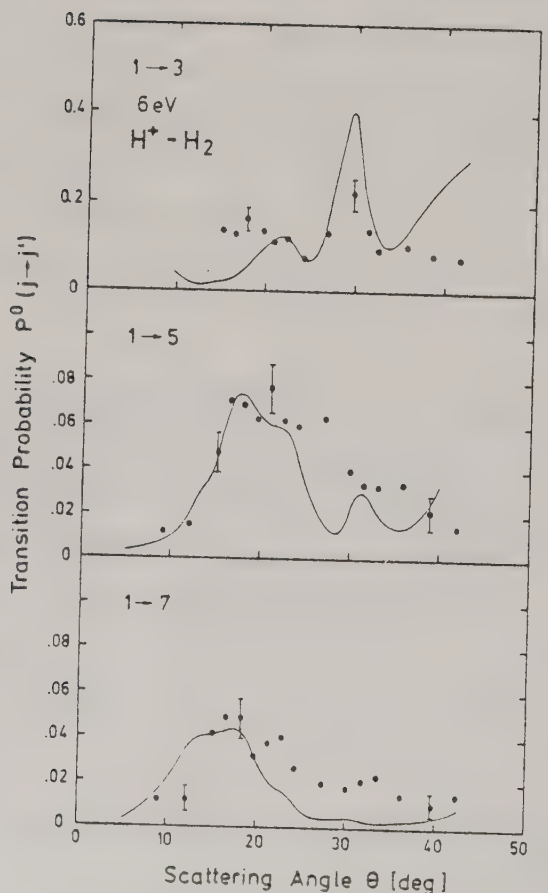


fig. 21 réf. 44 - a



Rotational transition probabilities in the vibrational ground state $P^{n'=0}(j=1\rightarrow j)$ [Eq. (3)] with $j'=3$, 5, and 7 vs scattering angle θ at 6 eV. Comparison between the present vib–rotor results and the experimental points of Schmidt *et al.*

fig. 22 réf. 44-b

L'approximation soudaine consiste à fixer la valeur du vecteur d'onde k_α à une valeur k_v qui ne dépend plus de j, ce qui revient à considérer que *tous les niveaux rotationnels sont dégénérés*, et/ou à fixer la valeur *du moment cinétique orbital l à une valeur L.*
Dans ces conditions, l'opérateur différentiel $\frac{d^2}{dR^2} + k_v^2 - \frac{L(L+1)}{R^2}$ est indépendant de j et de l. En faisant certaines hypothèses sur le potentiel [43], il est alors possible de diagonaliser l'interaction par rapport aux variables j et l: le système d'équations(4)est notablement simplifié et les équations ne sont plus couplées que par la vibration.

L'utilisation de l'approximation soudaine pour la rotation dans un traitement où les équations couplées relatives à la vibration sont résolues numériquement conduit à une description qualitative et quantitative satisfaisante de l'excitation rovibrationnelle pour la collision H^+-H_2 dans le domaine des énergies intermédiaires 3,5 eV< E<15 eV. Ce traitement [44] nécessite une détermination très précise de l'hypersurface H_3^+ ; il permet une étude détaillée de l'excitation vibrationnelle en fonction de l'orientation de la molécule par rapport à l'axe de la collision. L'accord théorie-expérience est excellent à la fois en ce qui concerne la détermination des probabilités et des sections efficaces d'excitation vibrationnelle et pour leur dépendance en fonction de l'angle de diffusion(fig.21). Les résultats pour l'excitation rotationnelle sont nettement améliorés par rapport à d'autres calculs(fig.22). Le calcul des sections totales met en évidence que ce domaine d'énergie 3.5-15eV est associé à une décroissance de l'excitation rotationnelle contrastant avec une forte croissance de l'excitation vibrationnelle. Pour des énergies inférieures à 3.5 eV la résolution exacte du système d'équations couplées pour la rotation et la vibration est accessible; au delà de 15 eV la méthode du paramètre d'impact permet des simplifications supplémentaires(§II.2.C).

2- *Modèles semi-classiques*

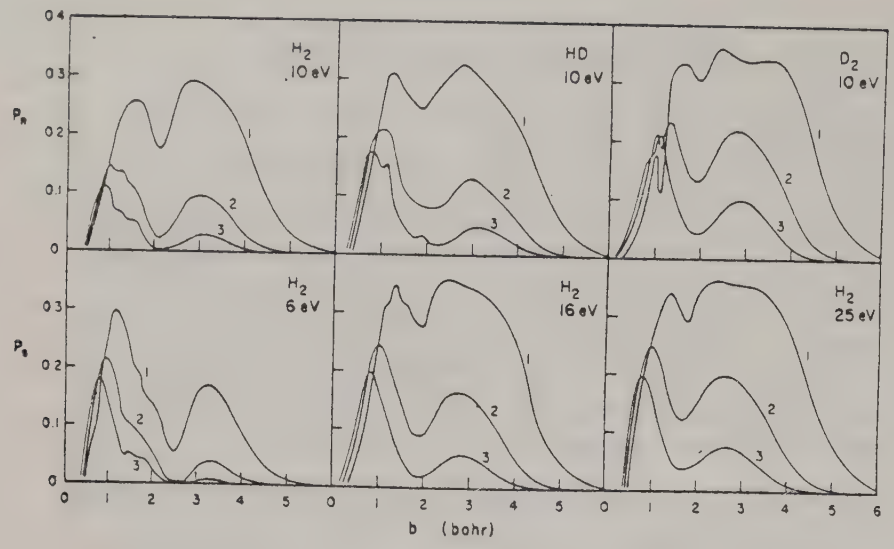
Les modèles théoriques qui sont regroupés ici sous le vocable "semi-classique" s'appliquent à l'étude de l'excitation vibrationnelle pour des valeurs de l'énergie de collision 15 eV< E < 100 eV pour lesquelles on a toujours la relation d'inégalité $\Delta E_{rot}, \Delta E_{vib} << E$. Ils ont en commun *le traitement classique du mouvement relatif atome-molécule pendant la collision*. On peut les regrouper de la façon suivante :

a) dans les travaux de Wartell, Cross, Collins [45,46] une trajectoire R(t) est associée à la diffusion élastique induite par la partie sphérique du potentiel $V_0(R)$. Le report de la trajectoire R(t) dans l'équation de Schrödinger conduit à un système d'équations différentielles dépendant du temps couplées par la partie non sphérique du potentiel. Etant donné que les mouvements internes de la molécule sont lents par rapport à la collision, on utilise l'approximation soudaine pour la rotation et la vibration; il existe alors une transformation qui permet de diagonaliser l'interaction et de résoudre numériquement les équations découplées. L'application de la transformation inverse aux fonctions d'onde ainsi calculées permet d'obtenir les amplitudes de diffusion. Les sections totales calculées pour l'excitation vibrationnelle (v=1,2,3,4) dans les collisions H^+-H_2 [46] montrent un accord global avec les mesures de Moore et Doering [18] pour ce qui est de l'ordre de grandeur des sections et de la position du maximum pour la section relative à la voie v=1. Par contre la description des sections efficaces associées aux voies v=2,3,4 n'est pas satisfaisante et montre les limites de l'approximation soudaine par la vibration.

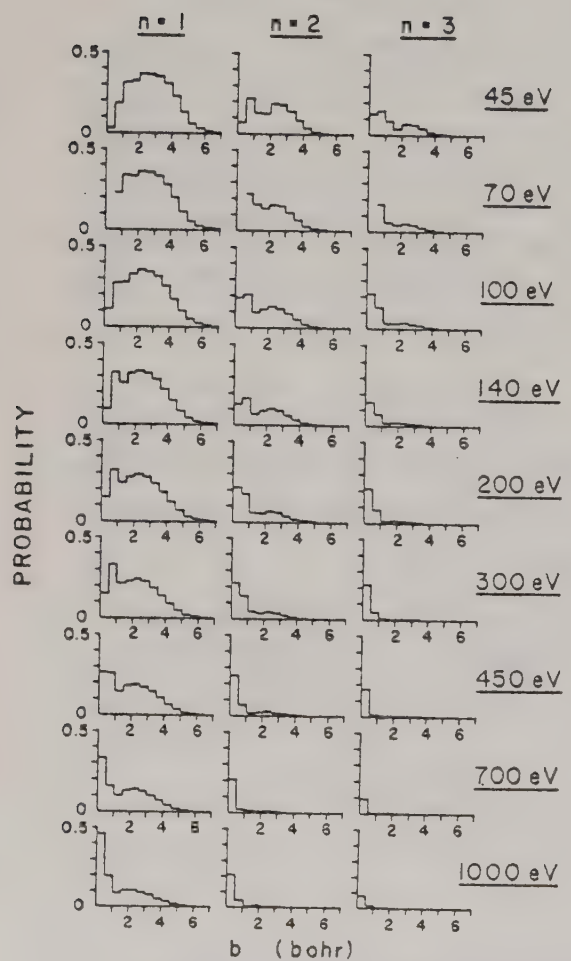
b) Le modèle DECENT (Distribution of Exact Classical Energy Transfer) proposé par Giese et Gentry [47] repose sur les deux hypothèses suivantes :

i) tous les degrés de liberté du système collisionnel sont traités classiquement. Pour chaque trajectoire associée à un ensemble de conditions initiales (énergie E_{cm}, paramètre d'impact b, orientation de la molécule β et ψ) on calcule la fonction de déflexion, le moment angulaire L et l'énergie totale ΔE_T transférés à la molécule. On en déduit l'énergie cédée sous forme d'énergie rotationnelle $\Delta E_{rot} = \frac{L^2}{2\mu r^2}$ et vibrationnelle : $\Delta E_{vib} = \Delta E_T - \Delta E_{rot}$. Les sections efficaces différentielles et les énergies moyennes transferées ΔE_{vib} et ΔE_{rot} sont calculées en effectuant une moyenne de type Monte Carlo sur les paramètres caractérisant l'état initial.
ii) l'énergie transférée à la molécule sous forme d'énergie interne *est distribuée dans les niveaux quantiques v* suivant une prescription qui découle du modèle choisi: l'excitation vibrationnelle est induite par une force qui agit simultanément sur les deux noyaux de la molécule considérée comme un oscillateur harmonique forcé, soumis à une perturbation linéaire; la distribution de l'énergie vibrationnelle dans les niveaux v_i est alors décrite par une loi de Poisson.

Etant donné la description satisfaisante de la physique de la collision introduite par le modèle DECENT nous discutons ici certains des résultats relatifs à l'excitation vibrationnelle dans les collisions $H^+ - H_2$:
L'énergie transférée à la molécule sous forme d'énergie vibrationnelle ΔE_{vib}, et sous forme d'énergie rotationnelle ΔE_{rot} tracées en fonction du paramètre d'impact présentent deux maxima mettant en évidence que :
(i) les collisions aux petits paramètres d'impact ($b \simeq 1a_0$) s'accompagnent d'un transfert d'énergie important aux degrés de liberté interne de vibration et de rotation de la molécule allant jusqu'à la dissociation
ii) par contre, les collisions aux plus grands paramètres d'impact ($b \simeq 3\text{-}4a_0$) s'accompagnent d'un transfert d'énergie préférentiellement sous forme d'énergie vibrationnelle, dans ce domaine d'énergie de collision.



Orientation-averaged probability for transition to each of the first three vibrationally excited states as a function of impact parameter.



Histograms of the average vibrational transition probabilities in $H^+ + H_2$ collisions as functions of impact parameter and relative kinetic energy.

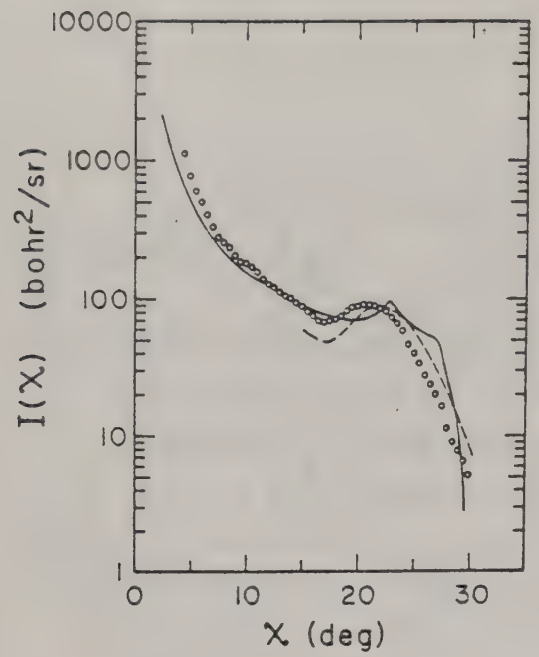
$H^+ - H_2$ collision
fig.23 réf. 47 et 52

Les probabilités d'excitation des différents niveaux V_i, moyennées sur l'orientation de la molécule (fig.23) présentent aussi ces deux maximas pour des valeurs de b≃ $1a_0$ et b ≃ 3-4 a_0. Il est intéressant de remarquer que quand l'énergie de collision augmente de 6 eV à 25 eV, la contribution des collisions se produisant aux petits paramètres d'impact à l'excitation vibrationnelle reste constante alors que la contribution des collisions se produisant aux grands paramètres d'impact augmente sensiblement, expliquant la croissance des sections totales d'excitation vibrationnelle en fonction de l'énergie.

Cette étude théorique différentielle permet dès maintenant de distinguer deux mécanismes d'excitation vibrationnelle:

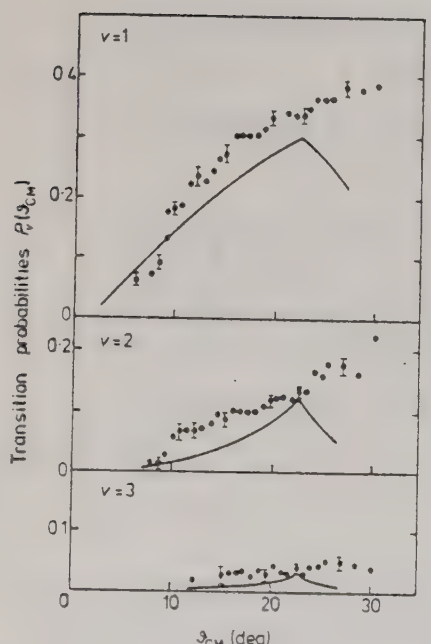
(i) *aux "grands"paramètres d'impact* (b ≃ quelques a_0) *l'excitation vibrationnelle est induite par des forces électrostatiques à longue portée*.Dans le domaine d'énergie 10 eV-100 eV, les sections efficaces totales sont des fonctions croissantes de l'énergie de collision et atteignent *leur maximum quand le temps de collision est du même ordre de grandeur que le temps de vibration* [18]. On peut prévoir que ce mécanisme d'excitation conduira à des sections efficaces plus importantes pour des systèmes ion - diatome que neutre-diatome et qui dépendront, pour un même projectile de la polarisabilité de la molécule étudiée.

(ii) l'excitation vibrationnelle provenant de collisions à petits paramètres d'impact correspond à un transfert continu d'énergie à la vibration-rotation de la molécule[9], quand le système explore des distances internucléaires de l'ordre de grandeur des dimensions de la cible. La valeur maximale de l'énergie ainsi transférée est égale à l'énergie de dissociation de la molécule. Nous reprendrons cette discussion dans la conclusion de ce chapitre. Les résultats des calculs qui sont directement comparables avec l'expérience sont les probabilités et les sections efficaces différentielles d'excitation des voies v=0,1,2,3 en fonction de l'angle de diffusion θ moyennées sur les valeurs initiales du paramètre d'impact et de l'orien-



Comparison of the theoretical and experimental total differential cross sections for 10-eV $H^+ + H_2$ scattering. The solid line shows the orientation-averaged classical differential cross section, the dashed line shows the orientation-averaged semiclassical estimate of the rainbow structure, and the data points are the experimental results, normalized to the classical calculation at $\chi = 15°$.

fig. 24 réf. 47



Transition probabilities $P_v(\vartheta_{CM})$ for vibrational excitation in H^+–H_2 scattering at $E_{CM} = 10$ eV. The experimental data (●) are compared with the results of the DECENT model (——).

fig. 25 réf. 15

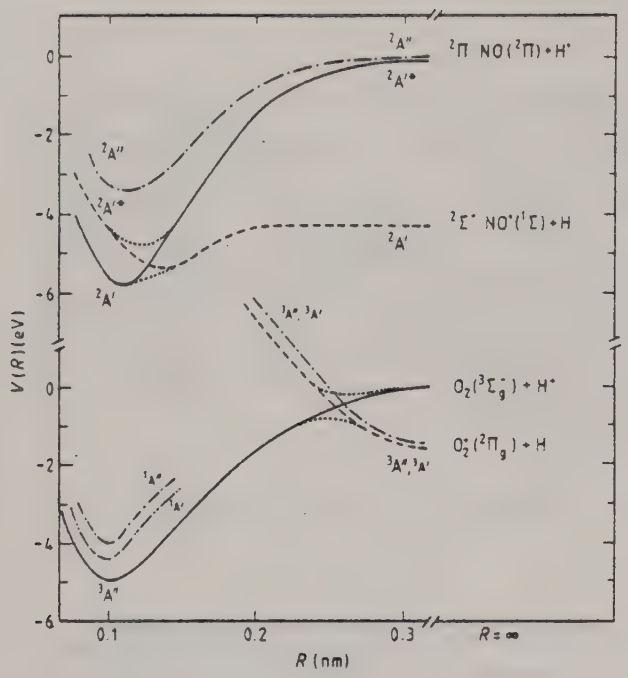
tation de la molécule. L'accord obtenu avec les résultats de Hermann et Linder est satisfaisant (fig.24), en particulier pour des angles de diffusion inférieurs ou égaux à l'angle θ_R associé à l'effet arc en ciel. Cependant les probabilités mesurées continuent à croître de façon monotone avec l'angle de diffusion alors que le modèle DECENT prévoit des distributions très piquées autour de θ_R(fig.25).

c - méthode du paramètre d'impact (IPM)

Quand l'énergie de collision augmente la diffusion des particules rapides est confinée dans un cône de plus en plus étroit. Dans ces conditions on peut choisir de décrire le mouvement relatif par *une trajectoire rectiligne* $\vec{R}=\vec{b}+\vec{v}t$. La méthode eikonale[48] permet d'inclure dans ce traitement la dépendance angulaire de diffusion. L'approximation du paramètre d'impact est une hypothèse de départ de nombreux modèles théoriques dans le domaine des énergies moyennes. Utilisant cette méthode et faisant l'approximation soudaine pour la rotation, Schincke a résolu les équations couplées dépendant du temps pour le système H^+- H_2 [49]. Ces calculs permettent d'améliorer la description de la dépendance angulaire des sections efficaces différentielles obtenues dans le cadre du modèle DECENT. Il apparaît dans ce cas que les conditions de validité de l'approximation du paramètre d'impact sont assez larges : E> 20 eV, θ< 20°.

3- Cas des systèmes collisionnels plus complexes

Les modèles théoriques discutés ci-dessus n'ont été appliqués que pour les systèmes simples H^+-H_2, Li^+-H_2, He-H_2 ... pour lesquels des surfaces de potentiel $V(R,r,\gamma)$ calculées sont disponibles. Pour des systèmes collisionnels mettant en jeu un plus grand nombre d'électrons par exemple H^+, Li^+- N_2, O_2, CO, NO les surfaces de potentiel



Potential energy 'cuts' of the hypersurfaces at $r = r_e$ and for different asymptotic situations of the partners. Top curves: $(NOH)^+$ system; bottom curves: $(O_2H)^+$ system. The electronic configuration belongs to C_s symmetry.

fig. 26 réf. 16

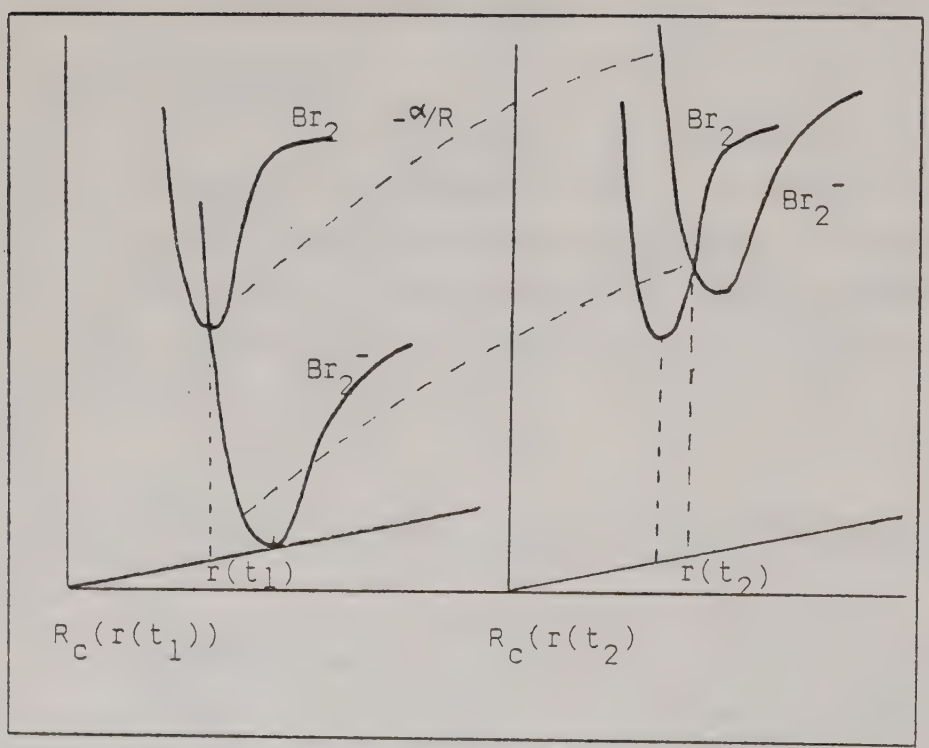


fig. 27

sont beaucoup plus difficiles à obtenir par des méthodes *ab initio*. Leur estimation est cependant nécessaire pour interpréter des résultats expérimentaux de diffusion à grand angle qui correspondent à des collisions associées à de petits paramètres d'impact. Les mesures différentielles aux petits angles de diffusion, qui explorent le potentiel d'interaction à grande distance sont comparées avec les résultats de calculs des sections efficaces différentielles utilisant :

(i) l'approximation de Born avec un potentiel dipolaire [50]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E,\theta) = \frac{4}{3}\frac{k'}{k}\frac{1}{K^2}|\langle v'|D|v\rangle|^2 \qquad K = |\vec{k}-\vec{k}'| = (k^2+k'^2-2kk'\cos\theta)^{1/2}$$

$\vec{k}$ et $\vec{k}'$ sont respectivement les vecteurs d'onde de la particule avant et après collision; $\langle v|D|v'\rangle$ est l'élément de matrice du moment dipolaire entre l'état initial v et l'état final v'.

(ii) l'approximation du paramètre d'impact, avec un potentiel incluant les termes dipolaire, quadrupolaire et de polarisation induite [14].

Ces modèles permettent de rendre compte de l'importance croissante de l'excitation vibrationnelle quand la cible moléculaire est successivement N_2, CO et NO dont le moment dipolaire croît dans cet ordre [14]. Cependant ils ne peuvent pas expliquer que l'excitation vibrationnelle induite dans le cas de la collision H^+-O_2 soit nettement supérieure à celle observée dans les mêmes conditions pour les systèmes H^+-N_2, CO, NO [16]. Pour interpréter ces résultats Gianturco et al invoquent l'existence, pour des distances R relativement grandes, d'un croisement évité entre les surfaces de potentiel de la molécule triatomique $(HO_2)^+$ corrélées respectivement à la voie d'entrée $(H^+ + O_2(X^3\Sigma_g^-)$ et à la voie d'échange $(H+O_2^+(^2\Pi_g))$ si r est fixé à la distance d'équilibre de O_2 (fig.26). La probabilité de transition électronique vers la voie d'échange $(H+O_2^+)$ estimée par une formule de type

Landau -Zener [51] est négligeable dans le domaine d'énergies explorées : E ≃ 10 eV. Le système suit adiabatiquement la surface de potentiel correlée à $H^+ + O_2$, cependant il explore la région du croisement évité pendant un temps relativement long : O_2 et $O_2^+(^2\Pi)$ possédant des distances d'équilibre et des constantes de force pour la liaison O-O différentes, cette interaction peut résulter en une excitation vibrationnelle de $O_2(X^3\Sigma)$.

Nous abordons avec cet exemple les cas où la description de la collision au moyen d'une seule surface de potentiel est insuffisante pour expliquer l'excitation vibrationnelle de la molécule dans l'état électronique fondamental.

L'interaction au croisement entre les états covalent ($K+Br_2$) et ionique ($K^+ + Br_2^-$) responsable de l'excitation vibrationnelle dans les collisions $K+Br_2$ [17] en constitue un autre exemple. En effet, étudiant en détail les différentes trajectoires de diffusion conduisant à la formation de paire d'ions, Kleyn et al [17] ont montré que l'excitation vibrationnelle de la molécule peut provenir du concours de circonstances illustré sur la figure 27. D'une part, les molécules Br_2 et Br_2^- sont caractérisées par des distances d'équilibre et des constantes de force différentes et le sillon d'intersection dépend de la variable r. D'autre part, ne considérant que les trajectoires covalentes pour lesquelles le système ne transite pas dans la voie incidente, on voit que lorsque les partenaires se séparent deux transitions peuvent se produire en des points $R_1(r(t_1))$ et $R_2(r(t_2))$. Cette double transition laisse le système $K + Br_2$ dans un état vibrationnellement excité.

C- *EXCITATION ROVIBRATIONNELLE DANS LE DOMAINE DES ENERGIES MOYENNES*

Pour des énergies de l'ordre de 1keV et des projectiles légers H^+, Li^+, He^+ le temps de collision est inférieur au temps caractéristique associé à la vibration, et négligeable devant le temps caractéristique associé à la rotation de la molécule: la molécule n'a pas le temps de vibrer et de tourner pendant la collision. Les résultats expérimentaux mettent cependant clairement en évidence des exemples d'excitation rovibrationnelle des molécules.

Au paragraphe précedent nous avons attiré l'attention sur *l'intérêt de l'analyse différentielle en fonction du paramètre d'impact pour la compréhension des mécanismes d'excitation rovibrationnelle :* dans le domaine des énergies moyennes, *l'existence des transitions électroniques renforce l'intérêt de cette approche.*

1- *Diffusion vers l'avant*

Dans ce domaine angulaire $\theta = 0 \pm 0.5$ l'excitation rotationnelle (Li^+- H_2) et vibrationnelle (Li^+- N_2, CO, O_2) résulte d'interaction à grandes distances internucléaires R pour lesquelles l'état incident Li^++BC n'interagit pas avec d'autres états électroniques. Les interactions électrostatiques à longue portée sont alors responsables de l'excitation rovibrationnelle mesurée. Les sections totales correspondantes calculées [19] en utilisant l'approximation de Born[50] avec un potentiel d'interaction de type charge-dipôle ou charge dipôle induit reproduisent correctement les résultats expérimentaux (fig.11). Pour les systèmes simples tels que H^+-H_2, le modèle DECENT [52]

devrait constituer une approche théorique plus générale. En effet, bien qu'ignorant les transitions électroniques d'échange de charge dont la probabilité peut être non négligeable dès les petits angles de diffusion, ce traitement s'appuie sur une surface de potentiel calculée *ab initio* dans laquelle les interactions d'échange avec les états électroniques voisins sont prises en compte. En particulier, ce n'est que grace à l'interaction d'échange entre les voies ($H^+ + H_2$) et ($H + H_2^+$) énergétiquement proches que l'on peut comprendre la différence d'ordre de grandeur des sections efficaces totales d'excitation vibrationnelle dans les collisions $H^+ - H_2$ ($\sigma > 10^{-16} cm^2$) [52] et $Li^+ - H_2$ ($\sigma < 10^{-17} cm^2$) [19], différence qui n'est pas justifiable dans un modèle du type interaction charge dipôle induit.

2- *Diffusion aux petits angles*

Les conditions expérimentales (E, θ) réunies dans ce cas (région IV du diagramme fig.4) sont telles que les hypothèses (i) approximation soudaine pour la rotation, (ii) approximation du paramètre d'impact sont justifiées. Traitant le problème de la collision comme une perturbation dépendant du temps imposée au diatome assimilé à un oscillateur harmonique, Lebehot et al [21] ont calculé les sections efficaces différentielles d'excitation vibrationnelle pour le système $He^+ - H_2$ dans le domaine E = 0,5keV, $0,25 < \theta < 1.25°$. De la comparaison des résultats obtenus avec les sections efficaces différentielles mesurées ils concluent d'une part que la surface de potentiel $V(R, r, \gamma)$ calculée ab initio pour le triatome HeH_2^+ [53] a une précision suffisante, d'autre part qu'il est licite de ne considérer qu'une seule surface de potentiel pour étudier l'excitation vibrationnelle. Cependant il faut souligner que dans le même domaine expérimental des voies d'échange de charge sont peuplées avec une probabilité significative par la collision (chapitre III). Comme nous le discutons dans la suite (II.C.4.) l'existence de ces transitions électroniques pourrait aussi induire une excitation vibrationnelle de la molécule H_2.

3- *Diffusion aux grands angles*

Nous abordons ici le régime des collisions "violentes" (région V du diagramme I) pour lesquelles les distances de plus courte approche R entre le projectile et le centre de masse du diatome sont comparables ou inférieures à la distance d'équilibre de la molécule.

Les modèles qui décrivent l'excitation rovibrationnelle ont pour point de départ les hypothèses suivantes :
(i) traitement classique de la dynamique de la collision
(ii) approximation soudaine pour la vibration et la rotation
(iii) la diffusion pseudo élastique est étudiée sans tenir compte de l'existence des transitions électroniques.
Pour les petites distances internucléaires R, le potentiel d'interaction est fortement anisotrope et un développement du potentiel en polynomes de Legendre n'est plus intéressant car il nécessiterait trop de termes.

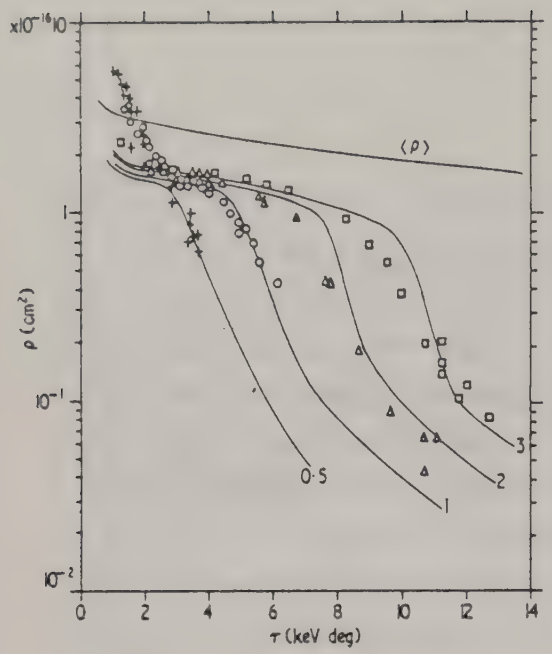
a) Etudiant la diffusion d'un ion moléculaire BC^+ par un atome A, Baudon [54] écrit le potentiel d'interaction sous forme additive de potentiels de Coulomb écrantés:

$$V(R_B, R_C) = V_B(R_B) + V_C(R_C) = U\left[\frac{1}{R_B}\exp -{}^{R_B}/_{k_B} + \frac{1}{R_C}\exp -{}^{R_C}/_{k_C}\right] \quad (5)$$

La section efficace différentielle de diffusion pour une orientation fixée ($\beta\psi$) de la molécule s'écrit:

$$\sigma(E,\theta,\beta,\psi) = \sum_i \frac{b_i}{\sin\chi}\left(\frac{\partial b_i}{\partial\chi}\right)_{\beta\ \psi}$$

où χ est l'angle de diffusion dans le référentiel du centre de masse du système et b_i les paramètres d'impact qui contribuent à la diffusion à l'angle θ.
La section efficace de diffusion pseudo élastique est obtenue en moyennant $\sigma(\beta,\psi)$ sur les variables β et ψ, telles



Reduced differential cross sections as functions of the reduced angle τ. The curve ⟨ρ⟩ is obtained when the vibro-rotational dissociation is ruled out. The curve labelled by the impact energies 0·5, 1, 2 and 3 keV correspond to the pseudo-elastic scattering. Experimental data: + 0·5 keV; ○ 1 keV; △ 2 keV; □ 3 keV. The agreement between theory and experiment becomes rather good toward the large τ. The discrepancy at small τ is probably due to the improperty of screened Coulomb potentials at large internuclear distances.

fig.28 réf 54

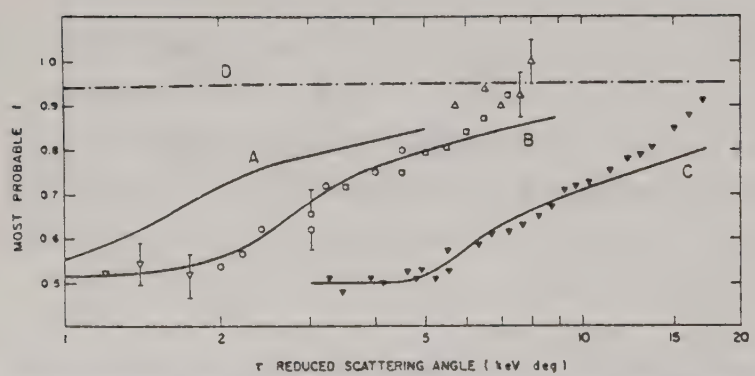


FIG. 2. Most-probable scaled energy loss of the projectile plotted as a function of reduced scattering angle. Curve *A* shows the calculated results obtained using the *ab initio* potential for the He-H_2 system. Curves *B* and *C* show the Ne + D_2 and Ne^+ + D_2 calculations using potentials of the form Eq. (1) with parameters empirically fitted for each collision system. Calculations are described in Sec. II. Experimental points from Ref. 2 are also shown. Open points give the results for Ne on D_2 corresponding to projectile energies of 0.5 keV, ▽; 1.0 keV, ○; 1.5 keV, □; and 2.0 keV, △. Results for Ne^+ + D_2 collisions at projectile energy 3.5 keV are represented by a solid nablus. Curve *D* shows the results obtained for Ne or Ne^+ on D_2 using the Bohr two-center potential given by Eq. (17).

fig.29 réf.58

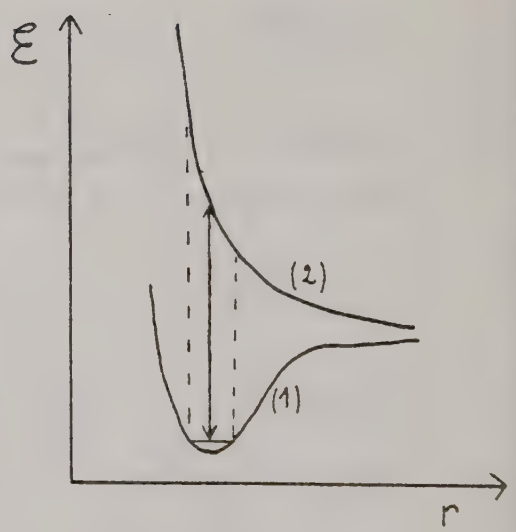


fig.30

que l'énergie de translation transférée à la molécule $Q(\zeta E,\beta,\gamma)$ soit inférieure à son énergie de dissociation D. Les sections efficaces calculées pour l'excitation rovibrationnelle de N_2^+ sur He (fig.28) sont en accord avec les résultats expérimentaux[24] pour des angles réduits τ >2keV.deg. Le désaccord constaté pour les petits angles réduits τ<2keV.deg est prévisible; en effet ce domaine de valeurs de τ correspond à de grandes distances internucléaires R pour lesquelles le potentiel entièrement répulsif écrit sous la forme (5) ne décrit pas correctement l'interaction atome-diatome. Dans ce domaine d'énergies de l'ordre de quelques keV , le temps de collision est inférieur au temps de vibration. On prévoit donc que les sections efficaces totales d'excitation vibrationnelle diminuent quand l'énergie de collision augmente, et ceci bien que les section efficaces différentielles correspondantes augmentent avec l'énergie à grand angle.

b) Loi d'échelle pour la dépendance de la perte d'énergie associée à la diffusion pseudo élastique (MPEL).
Adjoignant aux hypothèses (i) (ii) (iii) ci-dessus, celle d'une *diffusion successive* du projectile A par les deux atomes B de la molécule homonucléaire B_2 Sigmund[55] a proposé une première loi d'échelle pour la perte d'énergie moyenne T_0 sous la forme :

$$\frac{M_B}{M_A}\frac{T_0}{E\theta^2} = f\,(E,\theta)$$

où f est une fonction déterminée par le potentiel d'interaction A-B qui varie entre la valeur f = 1/2 pour des collisions dites élastiques(diffusion par une cible de masse $2M_B$) et la valeur f=1 pour des collisions "binaires" (diffusion par un des atomes B). Les mesures de MPEL pour les systèmes Ne-D_2 et Ne^+- D_2[56] ont mis en évidence que l'hypothèse faite sur l'additivité des potentiels atome-diatome ne pouvait constituer

une hypothèse générale et ont conduit Sigmund à formuler différemment la loi d'échelle [57].

Dans un travail récent, Russek et al [58] ont montré que l'introduction dans l'expression analytique du potentiel d'interaction pour les systèmes gaz rare-H_2 d'un terme de polarisation dépendant de R qui tient compte de la distribution des électrons entre les noyaux de la molécule H_2 est nécessaire et permet d'interpréter les résultats expérimentaux relatifs à la diffusion pseudo élastique Ne-D_2 et Ne^+- D_2 (fig.29).

4 - *Discussion*

Les résultats expérimentaux qui constituent l'objet de ce travail (chapitre III) montrent que dans le domaine des énergies moyennes, les collisions ion, atome-diatome induisent des transitions électroniques, dès les petits angles de diffusion(région III) quand il existe au moins une voie d'échange de charge quasi résonante, et dans tous les cas quand on explore de plus grands angles de diffusion(régions IV et V). Or les modèles théoriques que nous venons de discuter brièvement ignorent l'existence des transitions électroniques pour traiter la diffusion pseudo-élastique. Certains d'entre eux s'appuient pour cela sur des résultats expérimentaux qui suggèrent que l'excitation rovibrationnelle et l'excitation électronique sont deux processus inélastiques indépendants (chapitre II). Ceci n'est pas vrai dans le cas général : en effet si l'interaction responsable de l'excitation électronique dépend de façon significative de r, ou du couple (β, ψ) définissant l'orientation de la molécule dans l'espace, on peut montrer par un raisonnement qualitatif exposé ici, puis par le formalisme de la diffusion inélastique (annexe II) que l'existence des transitions électroniques induit respectivement une excitation vibrationnelle ou rotationnelle de la molécule

dans l'état fondamental.

Considérons l'exemple d'une transition d'échange de charge entre la voie d'entrée : $A^+ + BC(X, v=0)$ (1) et la voie $A + BC^+$ (2)

Supposons que la probabilité de transition soit une fonction exponentielle de $\Delta\varepsilon(r)$ où $\Delta\varepsilon(r)$ est l'écart en énergie entre les deux voies quand la transition a lieu(fig .30).(des transitions d'échange de charge de ce type sont discutées dans le complément du chapitre III).

Si l'état BC^+ est fortement répulsif $\Delta\varepsilon(r)$ varie de quelques eV quand r varie entre $r_e+\delta r$ et $r_e-\delta r$, conduisant à une forte dépendance de la probabilité d'échange de charge avec r. Ainsi on prévoit simplement que si la population de l'état fondamental est modifiée par cette transition, sa fonction d'onde vibrationnelle après interaction sera dissymétrique par rapport à $r=r_e$ et que son développement sur la base des états propres (v=0, 1, 2,...) de l'état électronique fondamental nécessitera la contribution d'états $v \neq 0$: *une excitation vibrationnelle de l'état fondamental, qui pourra être traitée en approximation soudaine si* $t_{col} << t_{vib}$ *résultera de cette interaction électronique.*

De même, on prévoit que l'existence de transitions électroniques dont la probabilité dépend de l'orientation de la molécule (β, ψ) par rapport à l'axe de la collision pourra induire une excitation rotationnelle de la molécule y compris dans l'état électronique fondamental.

Il apparaît donc qu'un traitement théorique de l'excitation rovibrationnelle des molécules nécessite l'introduction dans les calculs du couplage entre la voie d'entrée et les voies électroniques associées à des états excités chaque fois que dans le domaine exploré :

(i) le système collisionnel explore des régions (R) où le

potentiel associé à la voie d'entrée est proche en énergie de potentiels associés à d'autres états électroniques (ex. Croisements évités ... H^+-O_2, K-Br_2), même si la probabilité de transition est négligeable.

(ii) une partie du flux incident est absorbée par une transition électronique dont la probabilité dépend des coordonnées (r, β, ψ).

Si la dépendance d'un opérateur électronique avec la variable r a été montrée expérimentalement en étudiant par exemple les réactions d'échange de charge H^--CO_2 [59] il n'y a pas jusqu'à présent de mise en évidence directe d'une excitation vibrationnelle de l'état fondamental de la molécule interprétée dans ce sens. Le domaine expérimental où celà est possible est en fait assez restreint: il faut choisir un système collisionnel pour lequel les interactions électrostatiques contribuent peu à l'excitation vibrationnelle, étudiée dans des conditions (E,θ) telles que (i) des transitions électroniques soient induites par un opérateur dépendant de r, avec une probabilité significative, (ii) les interactions répulsives à courte portée ne"brouillent" pas le processus en lui superposant un transfert continu d'excitation rovibrationnelle.

Le modèle théorique développé dans ce travail (diagrammes de corrélation diabatiques à trois dimensions) pour interpréter les processus inélastiques prévoit que les mécanismes de transition électronique dépendent de la conformation spatiale du triatome, c'est à dire de la valeur de l'angle γ

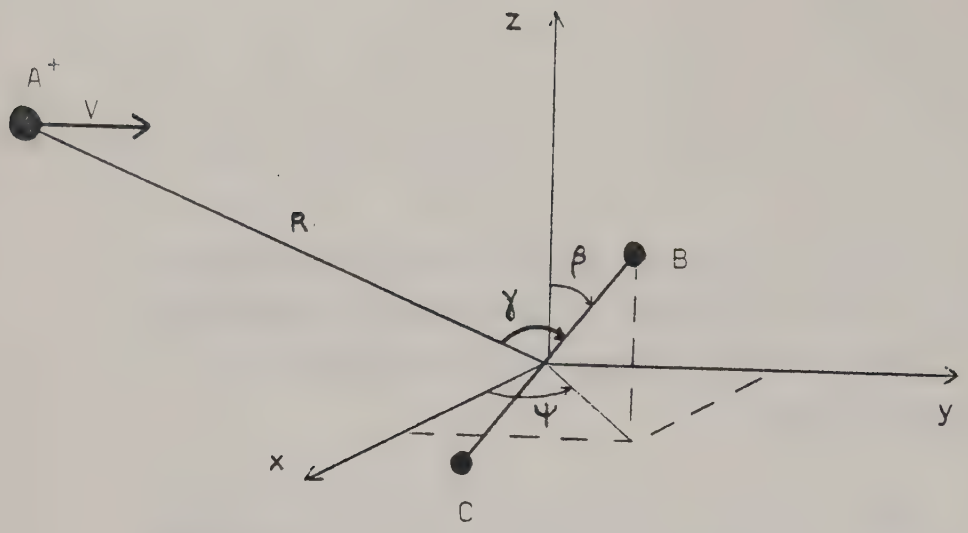
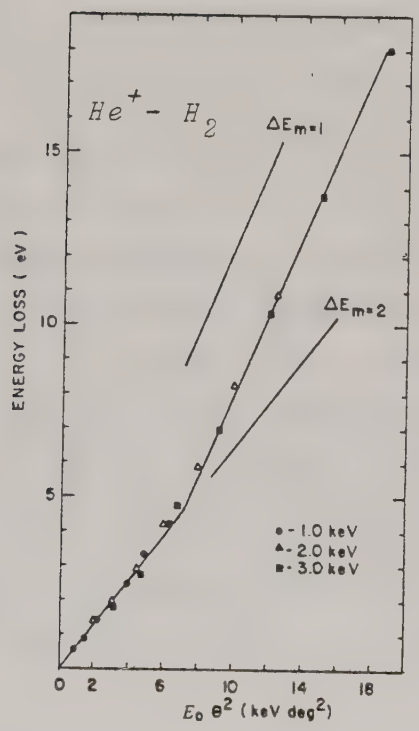


fig. 31



Measured energy loss at the position of the maximum of peak A. The curves labeled $\Delta E_{m=1}$ and $\Delta E_{m=2}$ show the kinematically required energy losses for elastic scattering from H and H_2, respectively.

fig. 32

(fig.31) . Pour une collision de paramètre d'impact b, la molécule gardant une orientation fixe (β,ψ) dans l'espace, γ est à chaque instant t une fonction de βet de ψ qui dépend de la trajectoire R(t) . Dans le cas d'une trajectoire rectiligne, par exemple, on a la relation suivante :

$$\cos\gamma(t) = \frac{1}{R(t)} (b \sin\beta \cos\psi + vt \cos\beta) \qquad \text{où } R(t) = (b^2 + v^2t^2)^{1/2}$$

Dans le cas général, la probabilité de transition pour la collision sera fonction de β et de ψ. On peut donc prévoir que l'existence de ces transitions électroniques pourra induire une excitation rotationnelle de la molécule.

L'étude de l'excitation rotationnelle résolue est actuellement en dehors des possibilités expérimentales, pour des angles de diffusion $\theta \neq 0$. Cependant Lebehot et al [21] ont mis en évidence un élargissement du pic élastique qu'ils interprètent comme une excitation rotationnelle de la cible dans les collisions $He^+ - H_2$, pour des valeurs de l'énergie de collision E=500eV et de l'angle de diffusion θ=1.5°. Les mesures de la perte d'énergie associée à la diffusion pseudo élastique (MPEL) effectuées par Pollack et al sur le même système [25] montrent que pour ces valeurs (E,θ) on se trouve encore dans le domaine des "collisions douces": en effet, le transfert d'énergie rovibrationnelle dû aux collisions violentes n'apparaît que pour des valeurs Eθ satisfaisant à la relation $E\theta^2$=8keV.deg.^{2} (fig.32)

Il serait intéressant d'étudier dans quelle mesure on peut interpréter l'excitation rotationnelle observée comme la manifestation de la dépendance avec β et ψ de la probabilité de transition électronique discutée ci-dessus.

III - CONCLUSION

En conclusion de ce chapitre nous tenterons de répondre à la question qui en a motivé le développement: *dans quelle mesure l'étude expérimentale de l'excitation rovibrationnelle de l'état électronique fondamental de la molécule et la compréhension des mécanismes qui en sont responsables permet de prévoir la distribution rovibrationnelle des états électroniques excités pendant la collision ?*

Nous n'aborderons plus par la suite le domaine des très basses énergies (E< quelques eV) pour lesquelles les processus inélastiques sont dominés d'une part par l'excitation rotationnelle induite par l'anisotropie du potentiel $V(r,R,\psi)(R >> r)$ associé à la voie d'entrée du système, d'autre part par les collisions réactives. Nous restreignons donc cette discussion aux énergies comprises entre quelques dizaines d'eV et quelques keV, nécessaires pour provoquer des transitions électroniques non résonantes. Dans ce cas, l'inégalité $t_{col} << t_{rot}$ est souvent satisfaite et on utilisera l'approximation soudaine pour la rotation.

A- *SI LE TEMPS DE COLLISION EST DU MEME ORDRE DE GRANDEUR QUE LE TEMPS CARACTERISTIQUE DE VIBRATION* : $t_{col} \simeq t_{vib}$

Toute interaction provoquant une modification des paramètres du diatome (distance d'équilibre, constante de force de l'oscillateur, énergie de dissociation) incluant les interactions multipolaires à longue portée et le couplage avec les états électroniques qui croisent la voie d'entrée, pourra donner lieu à une excitation vibrationnelle importante. Dans ce cas, les processus inélastiques associés à la vibration de la molécule et à l'excitation électronique ne sont pas découplés à priori.

B - *SI LE TEMPS DE COLLISION EST NETTEMENT INFERIEUR AU TEMPS CARACTERISTIQUE DE VIBRATION* : $t_{col} << t_{vib}$

Les interactions à longue portée "préparent l'état électronique fondamental X de la molécule dans un état rovibrationnel perturbé X_p qui pourra être décrit en utilisant l'approximation soudaine pour la rotation et la vibration. Cette perturbation sera d'autant plus faible que le temps de collision est petit.

On distinguera suivant le domaine de paramètres d'impact exploré (§ 1 et 2) et suivant les systèmes étudiés , les cas suivants :

1- Pour des collisions"douces", associées à de grands paramètres d'impact ($b > r_e$)

Le projectile est diffusé par l'ensemble de la molécule.

a) si l'excitation rovibrationnelle dans l'état fondamental est faible, cela signifie que:

(i) l'interaction responsable de l'excitation électronique dépend peu de (r,β,ψ). Dans ce cas *la distribution rovibrationnelle des états électroniques excités s'obtient en effectuant une transition verticale à partir de l'état électronique fondamental perturbé* X_p.

(ii) l'interaction responsable de l'excitation électronique dépend de (r,β,ψ) mais les probabilités de transitions électroniques sont faibles. Aucune prédiction relative à la distribution rovibrationnelle des états électroniques excités ne peut alors être proposée, à partir de l'étude expérimentale de l'état fondamental.

b) si l'excitation rovibrationnelle dans l'état fondamental est significative, cela signifie que l'interaction responsable de l'excitation électronique dépend de (r,β, ψ) et que les probabilités de transition électronique sont importantes. Certaines des caractéristiques d'une telle excitation vibrationnelle de l'état fondamental et des états électroniques excités sont discutées dans l'annexe II.

2- Pour des collisions"violentes" associées à de petits paramètres d'impact ($b \lesssim \frac{re}{2}$)

Le projectile interagit de façon privilégiée avec un des atomes de la molécule. Le transfert d'énergie translationnelle ΔE_t sous forme d'énergie interne de la molécule qui résulte de ce choc ne peut être découplé a priori de la transition électronique dans le cas général: en effet les deux processus se produisent pendant le même temps caractéristique t_{col}. Les mesures de perte d'énergie des pics associés à la diffusion pseudo élastique et à l'excitation électronique montrent que, pour un certain nombre de systèmes étudiés, ces deux processus semblent indépendants. *Dans ce cas, on pourra décrire la distribution rovibrationnelle des états électroniques excités par une transition verticale à partir de l'état électronique fondamental perturbé soudainement par le transfert d'énergie* ΔE_t.

CHAPITRE II

TRANSITIONS ELECTRONIQUES DANS LES COLLISIONS ATOME, ION - MOLECULE

I - INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous donnons une revue d'un ensemble de résultats expérimentaux relatifs aux transitions électroniques induites par des collisions atome-molécule. L'étude des réactions d'excitation directe qui nécessitent des énergies de collision moyennes (10 eV - quelques keV)et des réactions d'échange de charge a été abordée au moyen de techniques expérimentales diverses. Historiquement, les premières mesures sont relatives à la détermination des sections efficaces totales d'échange de charge dans le cas où le projectile est un ion ;ces expériences incluant l'analyse en masse des ions fragments produits [60] où la détection des particules rapides neutralisées par la collision[61] ont permis de dégager certaines caractéristiques importantes :

(i) les sections efficaces totales relatives à la somme de tous les processus d'échange de charge sont grandes, pour la plupart des systèmes étudiés (à 1keV $\sigma \simeq 10^{-15} cm^2$ pour He^+-N_2, O_2, CO.. $\sigma \simeq 2.10^{-16} cm^2$ pour H^+-H_2..)

(ii) l'analyse en masse des ions fragments établit que l'échange de charge est *essentiellement dissociatif* dans le domaine des énergies moyennes E< 5keV.

(iii) les seuils en énergie de ces réactions sont inférieurs à quelques dizaines d'eV; certaines ont des sections efficaces importantes dans le domaine des énergies thermiques[62].

Ces propriétés incitent à penser que pour ces collisions il existe une voie d'échange de charge quasi résonante (ΔE < 1 eV) qui conduit à la production d'ions moléculaires dans un état dissociatif ou prédissocié.

Nous ne discuterons pas ici l'étude des réactions d'échange de charge aux énergies thermiques [63], nous limitant aux énergies de collision 10eV< E < quelques keV. Deux méthodes expérimentales principales sont utilisées pour l'identification détaillée des processus inélastiques.

(i) la détection des photons émis lors de la désexcitation des produits de la réaction .
(ii) la mesure de l'énergie cinétique des particules rapides diffusées après collision.

Des expériences plus sophistiquées combinent la détection en coïncidence des photons ou des électrons émis par un des partenaires de la collision et du projectile diffusé[64] ou l'analyse de la polarisation des photons[65].

La spectroscopie de translation [66] permet d'étudier les mécanismes d'excitation électronique conduisant à la dissociation des ions moléculaires incidents dans les collisions $BC^{+}+A$.

Ces deux techniques principales (i) et (ii) permettent d'accéder à des informations différentes concernant les mécanismes d'excitation électronique. Nous avons donc regroupé pour la discussion d'une part les résultats obtenus par les méthodes d'investigation de la spectroscopie optique,d'autre part ceux obtenus par l'analyse en énergie des particules diffusées.

II - ANALYSE DES PHOTONS EMIS LORS DE LA DESEXCITATION DES PRODUITS DE COLLISION

L'excellente résolution qui est attachée à la spectroscopie optique fait de celle ci un outil privilégié pour l'identification des états excités et en particulier pour l'étude de leur distribution vibrationnelle ou rovibrationnelle. Elle permet la mesure des sections efficaces totales absolues d'excitation des niveaux identifiés. Les inconvénients inhérents à cette technique sont les suivants:
(i) seuls les états radiatifs, dont la longueur d'onde fait partie du domaine $2000\ \text{Å} < \lambda < 6000\ \text{Å}$ que l'on sait analyser expérimentalement sont accessibles,
(ii) il faut s'assurer que ces états sont peuplés directement

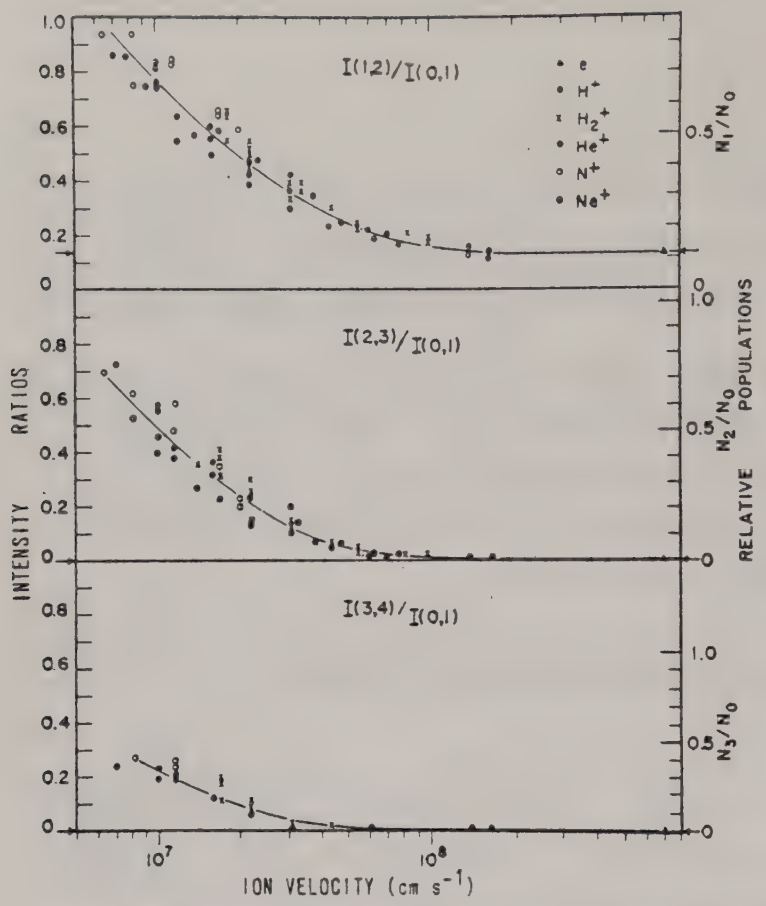
par la collision et s'affranchir des problèmes de cascades,
(iii) si l'on excepte les mesures en coïncidence, aucune information sur l'angle de diffusion du projectile n'est accessible,
(iiii) l'identification d'un état peuplé par collision ne constitue pas une identification univoque d'un processus inélastique : par exemple un ion moléculaire BC^+ peut être produit par échange de charge ($A^+ + BC \longrightarrow A + BC^{+*}$) ou par ionisation directe ($A^+ + BC \longrightarrow A^+ + BC^{+*} + e$)

A- *DISTRIBUTION VIBRATIONNELLE DES ETATS EXCITES*

Dans un grand nombre de travaux [67], la distribution vibrationnelle des espèces moléculaires excitées par collision est systématiquement comparée à la distribution prévue par *l'application du principe de Franck-Condon*[5].

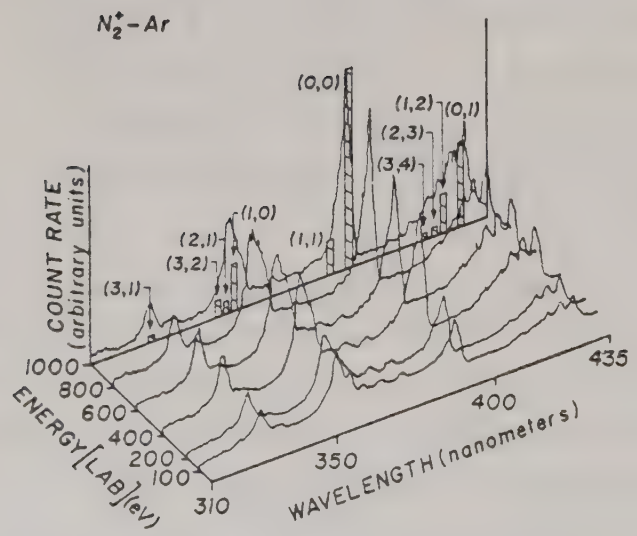
1-Analysant la lumière émise par l'ion $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ produit par échange de charge dans les collisions $A^+ + N_2$ où le projectile A^+ est successivement $H^+, H_2^+, N^+, Ne^+, He^+$, Moore et Doering [67a] ont montré que la distribution vibrationnelle de l'état $N_2^+(B)$ est une fonction de la vitesse de collision, indépendante de la nature du projectile (fig.32). Pour des vitesses inférieures à 0.4 u.a ($E_{H^+} < 5$ keV) la distribution diffère de celle prévue par le principe de Franck Condon et l'importance des écarts mesurés augmente quand la vitesse de collision diminue.

Dans le modèle proposé initialement par Lipeles[68] les écarts à une distribution de type FC résultent de la *distorsion des fonctions d'onde vibrationnelles de l'état électronique fondamental* de la molécule provoquée par *l'interaction charge-dipôle induit quand le projectile s'approche*. L'excitation électronique est alors décrite par *une transition verticale* à partir de *l'état fondamental perturbé* et les déviations aux distributions de type FC doivent être indépendantes de la nature de l'ion incident. La distorsion du potentiel associé



Intensity ratios and relative vibrational level populations vs. projectile ion laboratory velocity calculated from measurements of the N_2^+ first negative system $\Delta v = -1$ sequence for various projectile ions at different energies. The arrows show the relative intensities and populations predicted by the Franck-Condon principle.

fig. 33 réf. 67-a



Emission spectra (310–435 nm) from N_2^+–Ar collisions.

fig. 34 réf. 67-c

à la voie d'entrée n'est significative que si l'interaction s'exerce pendant un temps suffisamment long devant le temps de vibration et son efficacité diminue quand la vitesse de collision croit.

2- Un certain nombre de résultats expérimentaux s'opposent à la généralisation de ce modèle simple. D'une part des écarts importants à une distribution de type FC sont observés pour l'excitation de l'état $N_2^+(B)$ dans des collisions mettant en jeu des systèmes pour lesquels les interactions de polarisation sont plus faibles ($H-N_2$ [67b], N_2^+-He [67c]). D'autre part Bearman et al [67d] analysant la lumière émise par la molécule NO excitée par impact de proton obtiennent une distribution vibrationnelle en accord avec celle prévue par le principe de FC pour toutes les énergies de collisions étudiées 10 eV< E <1200 eV (0.02< V< 0.22 u.a.).

Il apparaît en analysant l'ensemble des résultats que si la vitesse de collision est un facteur important - *la distribution vibrationnelle des états excités tend vers celle prévue par le principe de FC pour des vitesses élevées* v>0.45 u.a. (fig.34) - il semble difficile de décrire les écarts à une distribution de type FC d'une façon unifiée pour l'ensemble des systèmes collisionnels. Néanmoins, l'accord avec une distribution de type FC est généralement obtenu pour des états peuplés par un processus quasi resonant, associé à des sections efficaces totales importantes, c'est à dire se produisant aux grands paramètres d'impact.

3- Dans le modèle proposé par Kelley et al [69] pour décrire l'excitation vibronique, les transitions électroniques se produisent lors de croisements entre les surfaces de potentiel associées à l'état initial A+BC(X) et à l'état final $A+BC^*$. En l'absence de calculs *ab initio* des surfaces de potentiel et des interactions pour la transition électronique étudiée

$$N_2^+(X,v=0)+He \longrightarrow N_2^+(B,v')+He$$

la probabilité de transition au croisement R_c supposée indépendante de la vibration est calculée en faisant certaines hypothèses sur la forme analytique du potentiel $V_X(R,r,\gamma)$. Celui ci est assimilé au potentiel d'un oscillateur harmonique perturbé pour la variable r, indépendant de l'orientation γ:

$$V_X = \frac{1}{2} k_X (r - r_e)^2 + \widetilde{V}_X(R,r_e) + (r - r_e) \frac{\partial \widetilde{V}_X(R,r_e)}{\partial r}$$

où : $$\widetilde{V}_X (R,r_e) = V_X^* \exp-\frac{(R-R_C)}{L}$$

On suppose aussi que l'interaction entre les deux états est une fonction exponentiellement décroissante de R. La trajectoire R(t) est traitée classiquement. Dans ces conditions la distribution vibrationnelle de l'état $N_2^+(B)$ dépend de l'énergie transférée à la vibration ΔE_{vib} dans la voie d'entrée. Avec les hypothèses précédentes, l'expression obtenue pour $\Delta E_{vib}(E_{col},b)$ montre que :

. si b est fixé ΔE_{vib} varie comme $\frac{1}{E}$ pour des énergies suffisamment grandes,

. si E est fixée ΔE_{vib} est une fonction qui décroit exponentiellement quand b augmente.

Ces prédictions décrivent qualitativement les effets observés expérimentalement, en particulier le fait que les transitions induites aux grands paramètres d'impact conduisent généralement à des distributions vibrationnelles de type FC.

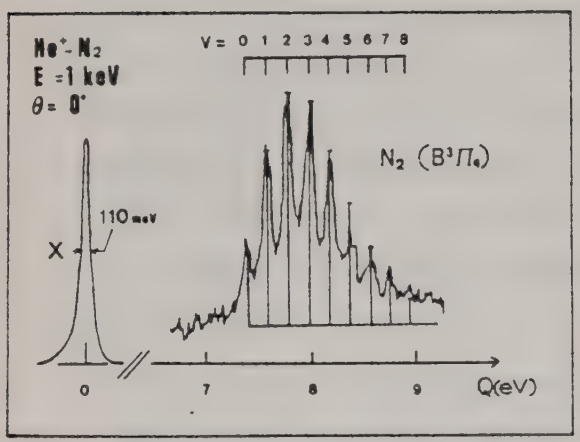
4- Mesurant les sections totales d'excitation des voies $H+N_2^+(B,v)$ peuplées dans la collision $H^+ + N_2(X)$ [70], Lavrov et al attribuent les écarts observés à une distribution de type FC à l'existence de transitions non adiabatiques entre l'état initial, l'état final et *d'autres états* quasi moléculaires $(HN_2)^+$. Ils suggèrent en particulier que deux mécanismes distincts conduisent à l'excitation de la voie $H+N_2^+(B)$. D'une part l'interaction d'échange avec la voie d'entrée induit une transition directe. D'autre part, l'état final $H+N_2^+(B)$ peut

être peuplé par étapes, faisant intervenir les états intermédiaires $H+N_2^+(A\ ^2\Pi_u)$, $H+N_2^+(C\ ^2\Sigma_u^+)$.

B- IDENTIFICATION DES PROCESSUS INELASTIQUES

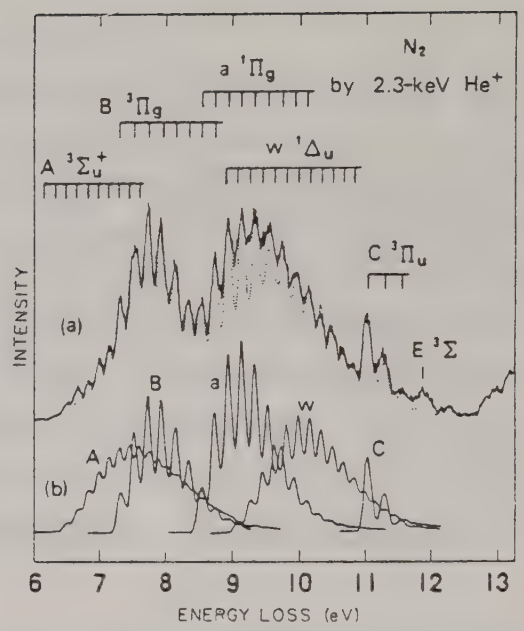
L'identification d'états excités de molécules ou d'atomes produits par collision, la mesure des sections efficaces totales correspondantes en fonction de l'énergie de collision sont des éléments qui contribuent à la compréhension des mécanismes d'excitation électronique. Nous verrons par exemple dans la discussion du chapitre III que les deux structures observées dans les sections efficaces totales[71] d'émission de raies Lyman produites dans les collisions He^+-H_2 peuvent être associées à l'intervention de deux mécanismes de transition électronique distincts conduisant à la formation d'atomes H^* après dissociation de la molécule H_2^{+*}.

Des mesures précises de sections efficaces totales pour la production d'espèces radiatives $H^*(nl)$, $He^*(nl)$ et ioniques H^+, H_2^+, HeH^+, dans les collisions $He^+ + H_2$, près du seuil (quelques eV < E < quelques 100eV)[72] ont été accompagnées de progrès théoriques significatifs[73] dans la description des premiers états excités du système HeH_2^+. Les calculs de surface de potentiel pour des conformations particulières du triatome ont conduit Hopper à proposer certains mécanismes de transition électronique qui sont discutés au chapitre III.



High-resolution ELS of scattered He^+ at small angle. The vibrational excitation of the $N_2(B\,^3\Pi_g)$ state is compared with the predicted Franck-Condon distribution (vertical bars): The two distributions are normalized for the $v = 2$ level.

ref. 22 (LCAM)



(a) Energy-loss spectrum of 2.3-keV He^+ scattered into $0 \pm 0.4°$ from N_2, together with a simulated spectrum (dotted). (b) Decomposition of the simulated spectrum into the Franck-Condon envelopes, convoluted by a resolution function of 0.13-eV FWHM, of the individual electronic transitions of N_2 from the ground state.

réf. 75

fig. 35

III - MESURES DE PERTES D'ENERGIE

L'analyse en énergie des particules rapides diffusées après collision, sous forme d'ions ou d'atomes neutres conduit à l'identification univoque de l'ensemble des processus inélastiques induits par la collision. L'analyse différentielle en fonction de l'angle de diffusion du projectile permet d'étudier comment varient les probabilités de transition électronique en fonction du paramètre d'impact. Les dispositifs expérimentaux typiques utilisés pour ces mesures : analyse électrostatique des ions et mesure de temps de vol des neutres sont discutés au chapitre III. Cette technique est limitée par la résolution en énergie des mesures qui dépend de l'énergie de collision et de l'angle de diffusion (chapitreI,I.C.2.).

A - ANALYSE EN ENERGIE DES PARTICULES DIFFUSEES "VERS L'AVANT"

Les premiers résultats de ce type de mesures sont dus à Moore et Doering qui ont étudié les processus d'excitation directe des molécules en analysant en énergie les ions diffusés dans un cône autour de $\theta=0°$ ($\delta\theta \simeq 1.5°$) pour un grand nombre de systèmes collisionnels [74]. Ces travaux ainsi que des résultats plus récents [75] dont certains ont été obtenus au Laboratoire (chapitre III) mettent en évidence que dans le domaine des énergies moyennes :

(i) la collision conduit à l'excitation sélective de certains états électroniques.
(ii) la distribution vibrationnelle des états excités de la molécule (quand elle est résolue)(fig.[35]) ou la mesure de l'enveloppe de cette distribution dans le cas général est en accord avec les prédictions du principe de FC.
(iii) pour les collisions excluant les projectiles lourds (Kr, Xe) l'interaction spin-orbite est négligeable et les transitions observées satisfont à la règle de Wigner de conservation du spin total.

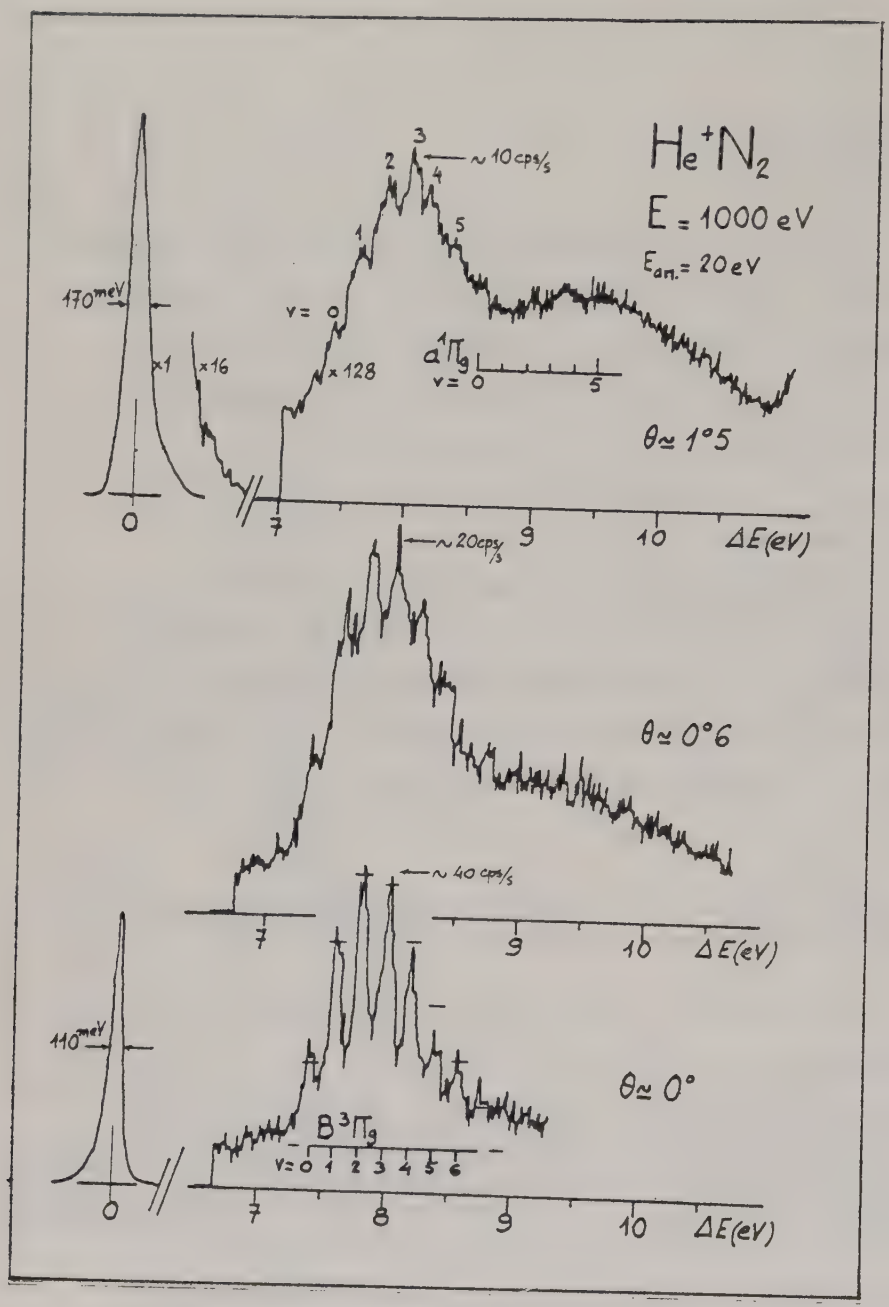
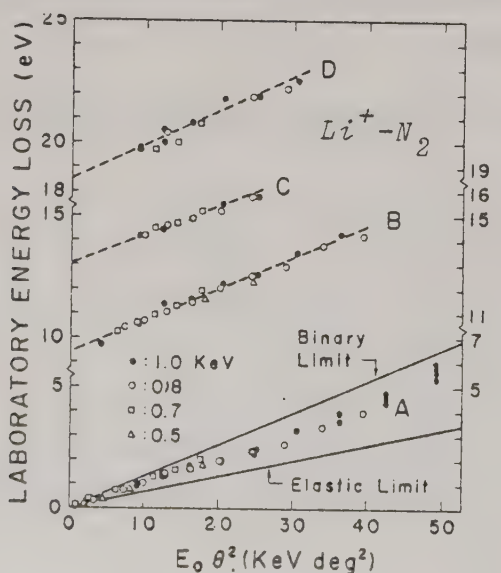


fig.36 (LCAM)



Most probable energy losses for the peaks A, B, C, and D plotted against $E_0\theta^2$. The straight lines indicated as the elastic and binary limits

fig.37 réf.26

B - *ANALYSE DIFFERENTIELLE EN ANGLE ET EN ENERGIE DES PARTICULES DIFFUSEES*

1- *Excitation directe*

Il y a deux aspects dans la discussion des résultats expérimentaux provenant de l'analyse en angle et en énergie des ions diffusés :

a) étude des transitions vibroniques:

Nous rapportons ici *les premiers résultats d'analyse différentielle de la distribution vibrationnelle résolue d'un état électronique excité* $N_2(B\ ^3\Pi g)$ par impact d'ion He^+ à 1 keV (fig.36) *dans le domaine angulaire* $0<\theta<1.5°$. Cependant dans le domaine des énergies moyennes (100eV - quelques keV) nécessaires pour provoquer l'excitation électronique des molécules, et du fait du recouvrement partiel des états excités la résolution en énergie des mesures reste souvent insuffisante pour séparer les niveaux vibrationnels dès qu'on s'écarte de la diffusion vers l'avant. On mesure alors la perte d'énergie moyenne de l'enveloppe de la distribution vibrationnelle de l'état électronique étudié. Les données expérimentales disponibles montrent que la perte d'énergie moyenne associée à l'excitation d'un état électronique donné présente la même dépendance en fonction de l'angle réduit $\tau=E\theta$ que la perte d'énergie moyenne (MPEL) associée à la diffusion pseudo élastique (chapitre I, I.C.3.). Ceci est vérifié pour la diffusion d'un ion par une molécule cible [25,26,39] comme pour la diffusion d'un ion moléculaire par un atome[24] (fig.37) Ce comportement semble indiquer que les mécanismes électroniques sont indépendants de l'excitation rovibrationnelle de la molécule, c'est à dire que l'on peut décrire l'excitation électronique *par une transition verticale à partir de l'état électronique fondamentalperturbé de la molécule*.Remarquons que dans ces conditions si un état électronique peuplé est radiatif, l'émission de photons accompagnant sa desexcitation

donnera une contribution à la section totale qui diffère de celle prévue par une application *stricto sensu* du principe de Franck Condon.

b) Mesure des sections efficaces différentielles d'excitation électronique.

L'importance relative des processus inélastiques varie rapidement avec l'angle de diffusion. La forme des sections efficacesdifférentielles tracées en fonction de l'angle réduit τ[25] suggère l'interprétation des mécanismes d'excitation électronique en termes de transitions se produisant lors de croisements entre états moléculaires.

2- *Echange de charge*

Les premières mesures de temps de vol des particules neutres pour des collisions A^++BC aux énergies moyennes, effectuées par Pollack et al[76] ont mis en évidence l'importance de l'échange de charge résonant pour les systèmes He^+-N_2 et Ar^+-N_2. Gillen et al [77]ont montré que l'échange de charge dans les collisions He^+-O_2 peuple, outre les voies résonantes dont l'excitation est dominante pour les petits angles de diffusion, plusieurs voies exothermiques et endothermiques. L'importance des voies endothermiques croit sensiblement avec l'angle de diffusion.

La comparaison des caractéristiques des réactions d'échange de charge à basse énergie dans les collisions Ar^++H_2 et $Ar^+(3p^4 4d)$+H_2 est discutée dans des travaux récents[78]. Il apparaît que quand le projectile est dans un état métastable l'échange de charge résonant n'est pas favorisé: on observe par contre l'excitation privilégiée de voies exothermiques.

L'analyse différentielle en angle et en énergie des processus d'excitation directe et d'échange de charge pour les collisions He^+, He - H_2, N_2, O_2, CO, NO avec

une résolution en énergie optimale constitue l'objet de ce travail dont les résultats sont présentés au chapitre III. L'identification des mécanismes de transition électronique proposée à la suite de cette étude donne lieu à une discussion dans laquelle certains des résultats exposés ci-dessus sont réexaminés.

IV - EXCITATION VIBRONIQUE DANS LES COLLISIONS ATOME MOLECULE METTANT EN JEU UNE INTERACTION DE TYPE IONIQUE COVALENT

L'étude des réactions de désexcitation d'atomes alcalins par collision sur des molécules[79]: $A + BC(v=0) \longrightarrow A + BC(v')$ a mis en évidence le couplage entre les mécanismes d'excitation électronique et vibrationnelle de la molécule introduit par un état ionique intermédiaire $A^+ + BC^-$. Ces processus sont traités théoriquement dans le cadre du modèle du harpon [80]. Ils ont donné lieu au développement des méthodes de calcul "surface hopping trajectory"[81], croisements multiples entre états vibroniques [82]. L'extension de ces modèles à l'étude des mécanismes d'excitation vibrationnelle et électronique des molécules dans les collisions alcalin-molécule A+BC [17,83] aux énergies moyennes a montré l'importance, pour la dynamique de la réaction, de la transition vibronique intermédiaire $A+BC \longrightarrow A^+ + BC^-$. Une bibliographie détaillée des résultats expérimentaux et théoriques est disponible dans des travaux de synthèse récents[84].

Les mécanismes d'excitation électronique principaux qui sont invoqués pour interpréter les processus inélastiques étudiés dans les collisions He diatome n'impliquent pas de croisement avec des états ioniques du type $A^+ + BC^-$. Nous ne discuterons donc pas ici en détail les hypothèses de ces modèles. Cependant il peut être intéressant de mentionner que Gislason et al[85] ont appliqué une méthode mise au point pour étudier l'excitation vibrationnelle de N_2 et CO dans des réactions de "quenching" de Ar et Na [86], au calcul de la distribution vibrationnelle de l'état $N_2^+ (B^2\Sigma_u^+)$ produit par échange de charge

dans les collisions $He^+ + N_2$. Les étapes proposées pour la réaction d'échange de charge sont les suivantes :

$$He^+ + N_2(v=0) \xrightarrow{(1)} \left(He^+ + N_2\right)^\dagger \xrightarrow{(2)} He + N_2^+(B,v')$$

L'état intermédiaire $\left(He^+ + N_2\right)^\dagger$ introduit ici est caractérisé par le fait que la distance d'équilibre de la molécule N_2

$$r'_e(t) = r_e + \delta r(t)$$

est modifiée (i) par l'interaction électrostatique ion-dipôle induite par l'approche du projectile (ii) ou par l'interaction entre la voie d'entrée $He^+ + N_2(v=0)$ et la voie résonante $He + N_2^+(C^2\Sigma_u^+)$ qui est fortement peuplée à très grande distance R. Cette "transition"(1)se produit à partir d'une distance internucléaire R_1. L'échange d'électrons(2) a lieu pour une distance internucléaire R_2. La distribution vibrationnelle de l'état $N_2^+(B)$ est obtenue par un recouvrement de type FC entre les fonctions d'onde vibrationnelle de l'état $N_2(r'_e(t))$ et de l'état final $N_2^+(B)$. Le temps écoulé entre R_1 et R_2 détermine la valeur de $r'_e(t)$ au moment de l'échange d'électrons. Fixant certains paramètres, Gislason et al obtiennent une description correcte de l'évolution de la distribution vibrationnelle de l'état $N_2^+(B)$ en fonction de la vitesse de collision dans un domaine de vitesse étendu $4.10^{-4} < V < 0.4$u.a.

V - CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons regroupé certains résultats concernant l'excitation électronique des molécules par collision. Ils ont trait d'une part à l'étude systématique de la distribution vibrationnelle des états excités, d'autre part à l'identification des transitions électroniques.

A- *DISTRIBUTION VIBRATIONNELLE RESOLUE DES ETATS ELECTRONIQUES EXCITES.*

La synthèse de ces travaux montre que la prédiction de la distribution vibronique des états excités nécessite d'avoir accès à des informations plus complètes sur la collision, notamment en ce qui concerne :
(i) l'importance relative des voies inélastiques peuplées
(ii) l'ordre de grandeur du paramètre d'impact pour lequel la transition est favorisée
(iii) la nature du mécanisme de transition électronique.

Disposant essentiellement de résultats relatifs à la mesure des sections efficaces intégrées sur tous les angles de diffusion il est naturel de mener la discussion en fonction de la vitesse de collision: nous faisons néanmoins référence à la classification dégagée dans la conclusion du chapitre I.

1- Pour des vitesses de collisions élevées (v > 0.4u.a) la distribution vibrationnelle des états électroniques excités tend vers une distribution de type Franck Condon.

Pour des distances d'interaction de l'ordre de quelques unités atomiques, cette condition traduit le fait que le temps de collision est court devant le temps caractéristique de vibration ($t_{col} < \frac{t_{vib}}{10}$) . Ce résultat est à rapprocher du fait que, après avoir atteint leur maximum pour $t_{col} \simeq t_{vib}$, les sections efficaces totales d'excitation vibrationnelle de l'état électronique fondamental diminuent quand la vitesse de collision augmente. Pour les réactions qui présentent un tel comportement, il semble donc que la contribution des collisions violentes (petits paramètres d'impact) aux sections efficaces totales, ainsi que la dépendance de l'opérateur de transition électronique en fonction de r soient faibles.

2- Pour des vitesses de collision moyennes(0.01< v<0.4u.a) on peut faire les remarques suivantes :

(i) la distribution vibrationnelle pour les états électroniques dont la section efficace totale d'excitation est importante ($10^{-15}cm^2$) est généralement en accord avec celle prévue par le principe de FC. Il s'agit dans ce cas de transitions se produisant à de grands paramètres d'impact.

(ii) pour un certain nombre de systèmes, la molécule cible étant fixée, l'écart à une distribution de type FC de la distribution vibrationnelle étudiée dépend peu de la nature chimique de l'ion incident, quand la vitesse de collision varie. Dans ce cas on peut penser que cette distribution vibrationnelle est décrite par une transition verticale à partir de l'état électronique fondamental perturbé, dont l'excitation vibrationnelle est gouvernée par une interaction électrostatique de type ion-dipôle (modèle de Lipelés[68]).

(iii) par contre, dans d'autres cas, le choix du système est un facteur dont dépend de façon significative l'écart entre la distribution vibrationnelle étudiée et celle prévue par le principe de FC.On peut alors invoquer soit une interaction électrostatique qui dépendrait de la nature de l'ion incident, soit une contribution plus importante de collisions à petit paramètre d'impact, soit encore un mécanisme électronique qui est fonction de r.

B - TRANSITIONS ELECTRONIQUES

Les mesures de perte d'énergie ont mis en évidence l'excitation privilégiée de certains états électroniques, et confirment en particulier que quand l'interaction spin-orbite est négligeable les réactions étudiées satisfont à la règle de Wigner de conservation du spin total.La mesure des sections efficaces différentielles en fonction de l'angle réduit τ suggère que les transitions électroniques

peuvent être induites lors de croisements entre états moléculaires.

L'amélioration de la résolution en énergie des mesures de perte d'énergie apparaît nécessaire d'une part pour réaliser une analyse angulaire des distributions vibroniques, d'autre part pour identifier l'ensemble des processus inélastiques, en particulier les transitions d'échange de charge. Une telle analyse globale est une étape nécessaire vers l'interprétation des mécanismes de transition électronique.

CHAPITRE III

TRANSITIONS ELECTRONIQUES DANS LES COLLISIONS

He^+, $He-H_2$, N_2, O_2^-, CO, NO

AUX ENERGIES MOYENNES (200 eV-3 keV)

I - INTRODUCTION

La plupart des résultats expérimentaux obtenus au cours de cetravail ainsi que la discussion détaillée des mécanismes d'excitation électronique sont publiés ou sur le point de l'être. Les articles consacrés à l'étude des collisions (He^+-N_2,O_2), (He^+,He-H_2) et (He^+, He-CO,NO) sont insérés en annexe à ce chapitre.

Après avoir décrit les caractéristiques principales de la méthode expérimentale (II) nous nous limitons ici à un exposé restreint des résultats, et plûtot que l'ordre chronologique qui est celui des articles, nous adoptons le plan suivant. Nous montrons d'abord *les caractères communs* dominants qui se dégagent de l'analyse des spectres de perte d'énergie pour *l'ensemble des systèmes étudiés* (III). Nous exposons ensuite le cas des *systèmes simples* He^+, He-H_2 pour lesquels l'interprétation qualitative des mécanismes de transition est la plusélaborée et conduit à la construction de *"cubes" de corrélation des orbitales moléculaires* (IV).

Dans le paragraphe V nous discutons le *caractère plus général* de deux résultats importants mis en évidence par l'étude des collisions He^+, He-H_2. D'une part nous explorons les voies ouvertes par la construction des diagrammes de corrélation pour *l'interprétation des transitions non adiabatiques* dans toutes les collisions mettant en jeu *l'interaction de trois couches K*.Ceci nous permet de présenter des résultats non publiés relatifs à l'échange de charge dans les collisions H^+-H_2. D'autre part nous discutons l'écart aux prescriptions de sélectivité que prévoit l'utilisation des diagrammes de corrélation pour l'excitation électronique dans les systèmes He-He et He-H_2, écart mis en évidence par l'excitation significative d'états $n \geqslant 3$.

Les résultats relatifs *à l'excitation vibrationnelle des molécules*, en particulier la distribution vibrationnelle des états électroniques sont rassemblés dans le paragraphe VI. Enfin, nous présentons une synthèse des résultats concernant les systèmes He^+, He-BC mettant en jeu les molécules"voisines" N_2, O_2, CO, NO (VII) : l'accent y est mis à la fois sur l'aspect *spectroscopie des ions moléculaires excités* et sur les limites des expériences impliquant des systèmes plus complexes en ce qui concerne l'identification de toutes les voies excitées.

II- METHODE EXPERIMENTALE

Dans ce travail, les collisions He^+,He-N_2, O_2, CO, NO et H^+-H_2 aux énergies moyennes (200 eV - 3 keV) ont été étudiées en analysant en angle et en énergie les particules rapides He^+, He, H diffusées par la cible moléculaire. Le spectromètre Elvire [87] permet d'analyser l'énergie des particules ionisées ou neutres par une méthode de mesure de temps de vol. L'utilisation du spectromètre à haute résolution Ariane (article 1) qui comprend un sélecteur et un analyseur en énergie électrostatiques, est restreinte à l'analyse en énergie des ions diffusés. Après avoir rappelé très brièvement le principe des mesures de perte d'énergie, nous donnons les caractéristiques principales de ces deux appareils dont une description détaillée est proposée dans les références (article 1 et 87).

A - PRINCIPE DES MESURES

Le faisceau incident est obtenu après extraction des ions formés dans une source à décharge, auxquels on communique l'énergie cinétique E dans le référentiel du laboratoire. Le faisceau d'ions subit certains traitements optiques discutés dans la suite puis pénètre dans la chambre

de collision qui contient la cible moléculaire gazeuse à température ambiante. Si on mesure l'énergie cinétique E_1 des particules diffusées après collision, la conservation de l'énergie totale pour le système conduit à la relation:

$$E = E_1 + E_2 + Q$$

où E_2 est l'énergie cinétique de recul de la cible, Q est l'énergie de translation cédée au système sous forme d'énergie potentielle.

Soient M_p et M_c respectivement la masse du projectile et de la cible; pour de petits angles de diffusion et si l'énergie transférée Q est petite devant l'énergie de collision E, on obtient pour E_2 l'expression suivante en première approximation :

$$E_2 = \frac{M_p}{M_c} E\theta^2$$

Si l'énergie de collision E et l'angle de diffusion θ sont fixés on identifie un processus inélastique correspondant à un transfert d'énergie Q au système par la mesure de la variation d'énergie cinétique du projectile :

$$E-E_1 = \frac{M_p}{M_c} E\,\theta^2 + Q$$

La résolution en énergie de ces mesures est limitée à priori par la résolution en énergie de la source δE_s, l'agitation thermique [23] de la cible δE_t et l'élargissement dû à la résolution angulaire finie du faisceau diffusé : δE_θ .

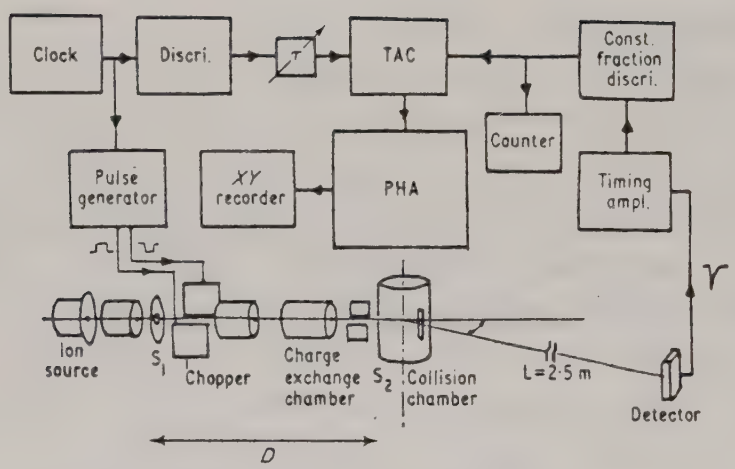
δE_s est de l'ordre de 0.2 à 0.3 eV

$\delta E_t = 2\,(kTE_2)^{1/2}$

soit à température ordinaire : $\delta E_t(eV) \simeq 0.175\left(\frac{M_p}{M_c} E\right)^{1/2} \theta$

où E est exprimée en keV et θ est exprimé en degrés.

Pour la collision He^+-N_2, à E= 1 keV et θ=1°, $\delta E_t \simeq 0.06$ eV



Schematic diagram of the TOF apparatus showing the electronics employed in the energy loss measurements.

Fig. 38 Ref. 87

$$\delta E_\theta = 2 \frac{M_p}{M_c} E\theta\delta\theta$$

$$\delta E_\theta \simeq 0.6 \frac{M_p}{M_c} E\,\theta\delta\theta \quad \text{où E est en keV et } \theta \text{ en degrés. } \delta\theta \simeq 0.2°.$$

Pour la collision He^+- N_2, dans les conditions précisées ci-dessus, $\delta E_\theta \simeq 0.02$ eV.

La mesure des spectres de perte d'énergie permet, dans les limites de la résolution obtenue, d'identifier tous les processus inélastiques et de déterminer les sections efficaces relatives $\sigma(\theta)$, associées à chacun d'eux. Par analogie avec les collisions atome-atome, nous présenterons certains résultats sous forme de section efficace différentielle réduite : $\rho(\tau) = \sigma(\theta)\ \theta \sin\theta$ en fonction de l'angle réduit $\tau = E\theta$ (annexe 1).

B- MESURES DE TEMPS DE VOL

Pour déterminer l'énergie cinétique E d'un atome diffusé on mesure le temps qu'il met pour parcourir la distance L entre la chambre de collision et le détecteur:

$$t_d - t_c = L\left(\frac{M_p}{2E_1}\right)^{1/2}$$

Un schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure 38. A la sortie de la source d'ions, le faisceau est focalisé puis traverse un condensateur à plaques parallèles sur lesquelles on applique une tension périodique en créneaux. Le balayage du faisceau ainsi obtenu devant une fente fine permet de le hacher en bouffées de particules. Avant d'atteindre la chambre de collision le faisceau traverse encore une chambre d'échange de charge qui permet, si elle est remplie de gaz, de neutraliser une partie des ions incidents et de réaliser

ainsi un faisceau de projectiles neutres après déflexion des ions restants. Le détecteur de particules est une galette à microcanaux . Il peut être placé à différentes distances L de la chambre de collision, la longueur de vol maximale étant L= 7.50m.

Le montage électronique est tel qu'une particule détectée déclenche le "start" d'un convertisseur temps-amplitude; le signal "stop" provient de l'impulsion du chopper dont le retard est déterminé de façon adéquate.

Certains facteurs inhérents à la technique de mesure de temps de vol s'ajoutent aux causes d'élargissement mentionnées ci-dessus pour limiter la résolution en énergie des mesures. Il s'agit de l'incertitude sur le temps de départ due à la durée finie d'une bouffée de particules délivrée par le chopper, de l'incertitude sur la longueur de vol qui découle des dimensions du volume de collision et enfin de l'incertitude sur l'instant d'arrivée due aux fluctuations du temps de transit dans le détecteur ainsi qu'à la précision du convertisseur temps-amplitude.

Une étude détaillée des facteurs limitant la résolution en d'énergie doit être envisagée en fonction du système collisionnel étudié et du domaine expérimental (E,θ) exploré.

Au cours des expériences discutées ici, pour une énergie de collision E=1 keV, un domaine angulaire $\theta<3°$ et une longueur de volL=7.50m la résolution en énergie optimale obtenue est $\delta E \simeq 0.3$ eV.

Une des causes principales de détérioration de la résolution provient de l'élargissement introduit par la source d'ions, en particulier à basse énergie. La résolution atteinte ne permet pas de séparer les niveaux vibrationnels des molécules mais la détermination précise de la position du maximum de

l'enveloppe de la distribution des niveaux vibrationnels excités permet dans certains cas d'identifier le niveau v préférentiellement peuplé.

C - ANALYSE EN ENERGIE DES IONS DIFFUSES

Un schéma du spectromètre Ariane permettant une analyse en énergie à haute résolution ($\delta E \simeq 100$ meV) des ions diffusés est représenté sur la figure 39. Les ions sont extraits de la source à décharge puis analysés en masse au moyen d'un filtre de Wien. Le faisceau incident est focalisé puis décéléré avant de pénétrer dans un sélecteur électrostatique constitué par un double condensateur hémisphérique : les ions transitent dans le sélecteur avec une énergie de 20 eV. La résolution en énergie à la sortie du sélecteur est de l'ordre de 80meV. Le faisceau est ensuite accéléré jusqu'à l'énergie de collision E, sans détérioration de la résolution puis pénètre dans la chambre de collision. Le faisceau diffusé peut être à nouveau décéléré jusqu'à une énergie de 20 eV, à laquelle les ions transitent dans l'analyseur électrostatique à 127°.

Les spectres de perte d'énergie sont obtenus en superposant à la tension de décélération une tension de balayage en dents de scie qui est délivrée par un analyseur multiéchelle. A la sortie de l'analyseur à 127° les ions sont détectés au moyen d'un multiplicateur tubulaire "channeltron" dont le cône est porté à une haute tension (-3keV). La résolution en énergie atteinte est de l'ordre de 100 meV pour des ions diffusés autour de 0°. Pour les molécules cibles relativement lourdes étudiées N_2, O_2 ... la détérioration de la résolution quand l'angle de diffusion augmente ($\theta <$ quelques degrés) reste dans des limites acceptables. On parvient dans ce cas à séparer les niveaux vibrationnels des molécules dans l'état électronique fondamental et dans certains états électroniques excités, à condition que le recouvrement entre différents états

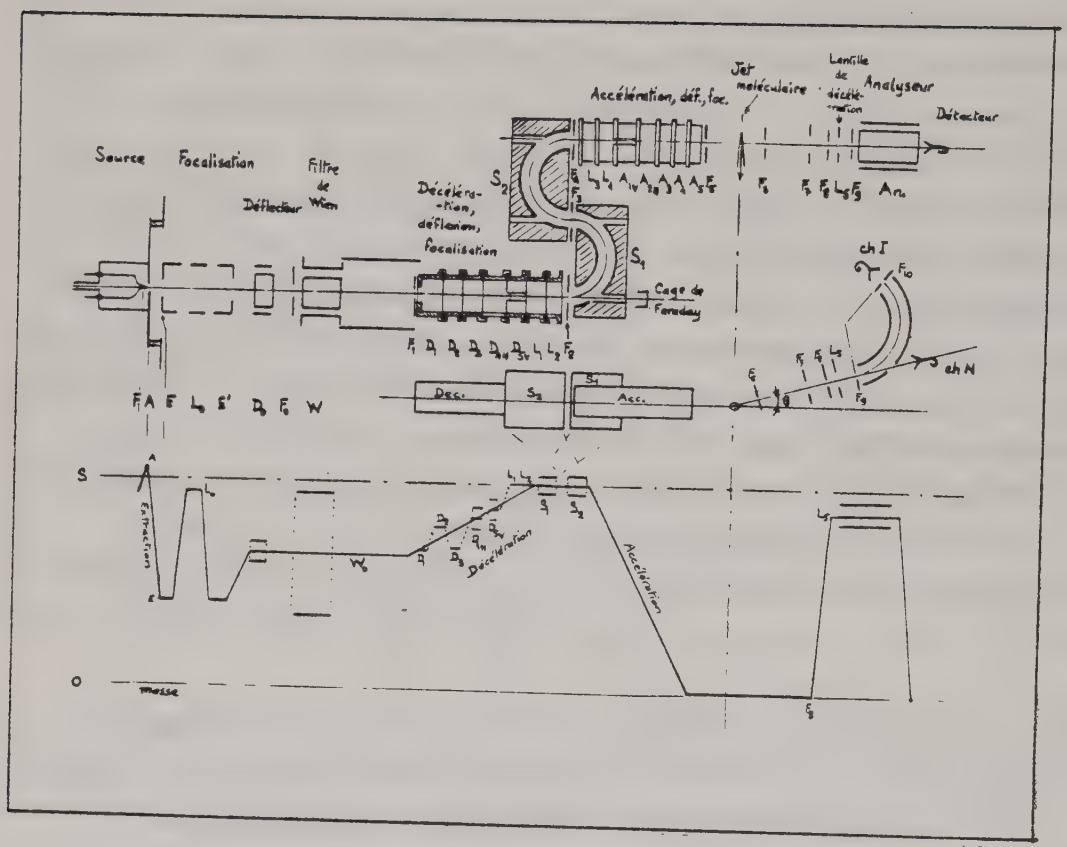

Source
Focalisation
Filtre de Wien
Déflecteur
Décélération, déflexion, focalisation
Accélération, déf., foc.
Jet moléculaire
Lentille de décélération
Analyseur
Détecteur
Cage de Faraday
ch I
ch N
Déc.
Acc.
Extraction
Décélération
Accélération
Masse

Fig. 39

électroniques soit peu important. Par contre, dès que l'angle de diffusion est supérieur à quelques degrés (δE_t= 0.2 eV dès que $\theta > 3°$ à 1keV pour He^+-N_2, ou dès que $\theta \geq 1°$ à 1 keV pour He^+-D_2) l'agitation thermique de la cible limite rapidement la résolution en énergie des mesures. Un de nos projets consiste à remplacer la chambre de collision par un jet multicapillaire pour diminuer cet effet.

Un second détecteur Channeltron placé dans l'axe du faisceau diffusé permet de mesurer le flux de particules neutres diffusées $N(\theta)$ quand on applique une tension suffisante sur l'analyseur pour dévier les ions, et le flux de l'ensemble des particules diffusées, neutres et ions, $N(\theta) + I(\theta)$, en l'absence de tension, pour chaque angle de diffusion θ. Quand on effectue cette mesure le faisceau diffusé n'est pas décéléré et le cône du channeltron est mis à la masse. Dans ces conditions, le rendement du détecteur est pratiquement le même pour les particules diffusées neutres et ionisées pour des énergies $E > 500eV$. On détermine ainsi , pour chaque angle de diffusion θ, la probabilité d'échange de charge

$$P_N(\theta) = \frac{N(\theta)}{N(\theta)+I(\theta)}$$

associée à la somme de tous les processus de neutralisation. Cette mesure est importante car elle permet de calibrer l'intensité des réactions d'échange de charge par rapport à la diffusion élastique des ions.

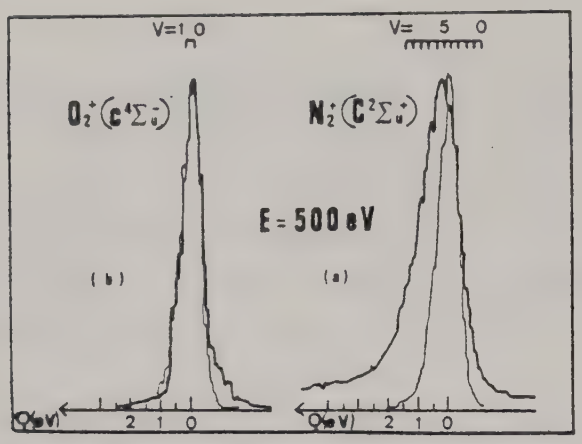
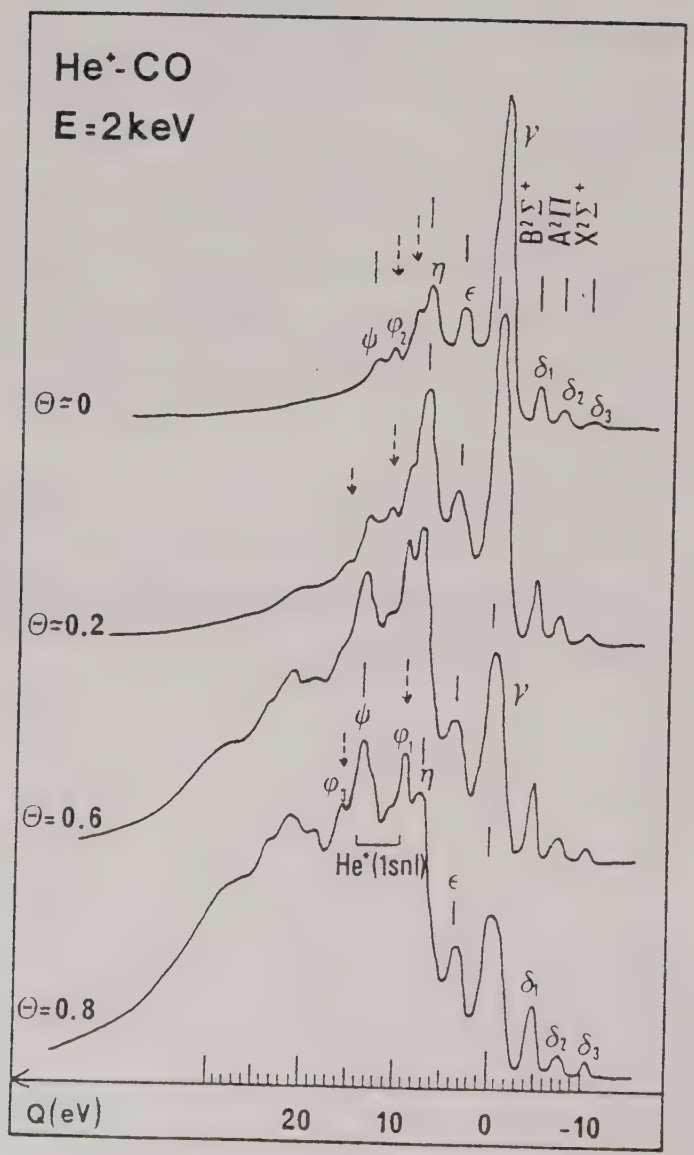


Fig.40 (article I)

ELS of scattered neutral He from He^+-N_2 collision (a) and He^+-O_2 collision (b) at small reduced angle τ. The single peak observed corresponds to near-resonant electron-capture process. The profile of the quasiresonant charge-exchange-process peak (α) for both systems is compared to the profile of the resonant charge-exchange-process peak for He^+-He system under the same (E, θ) conditions (light line). Peak α' relative to the He^+-N_2 collision (thick line) is much broader than the reference peak showing the excitation of several vibrational levels of $N_2^+(C\,^2\Sigma_u^+)$ state. In contrast, peak α' relative to the He^+-O_2 collision is nearly identical to the reference peak exhibiting the excitation of only one or two vibrational levels of $O_2^+(C\,^4\Sigma_u^-)$ state.



Echange de charge dans les collisions He^+-CO (article III)

Fig.41

III - CARACTERES COMMUNS AUX COLLISIONS $He^{(+)}$- DIATOME

C'est en étudiant l'échange de charge que les similarités entre les systèmes collisionnels He^+-diatome sont les plus frappantes.

A- CARACTERES GENERAUX DES PROCESSUS D'ECHANGE DE CHARGE

La mesure des sections efficaces différentielles pour la diffusion d'atomes neutres He issus de la collision He^+-BC montre que *l'échange de charge est le processus inélastique dominant.*

Les spectres de perte d'énergie pour les différents angles de diffusion établissent sans ambiguité que l'excitation des voies d'échange de charge quasi résonant

$$He^+ + BC \longrightarrow He(1s^2) + BC^{+*} \quad \Delta E < 1eV \text{ (fig.40)}$$

pour les cibles N_2,O_2,CO,NO est responsable, dès les petits angles de diffusion ($\theta \simeq 0°$), de l'importance des sections totales mesurées ($10^{-15} cm^2$). Lorsque l'angle réduit τ augmente, plusieurs autres voies d'échange de charge sont peuplées: *le fait marquant de ces résultats est la forte dissymétrie qui apparaît alors entre l'excitation des voies endothermiques nettement dominante et celle des voies exothermiques qui sont très peu peuplées* et ceci pour des écarts en énergie ΔE par rapport à la voie d'entrée comparables (fig. 41).
Bien que demeurant faible en regard de celle des voies endothermiques, la probabilité relative d'excitation des voies exothermiques est une fonction fortement croissante de l'énergie de collision.
L'analogie entre ces résultats et ceux obtenus en étudiant les réactions d'échange de charge dans les *collisions He^+-gaz rares*[88] suggère, comme dans le cas atome-atome, d'attribuer

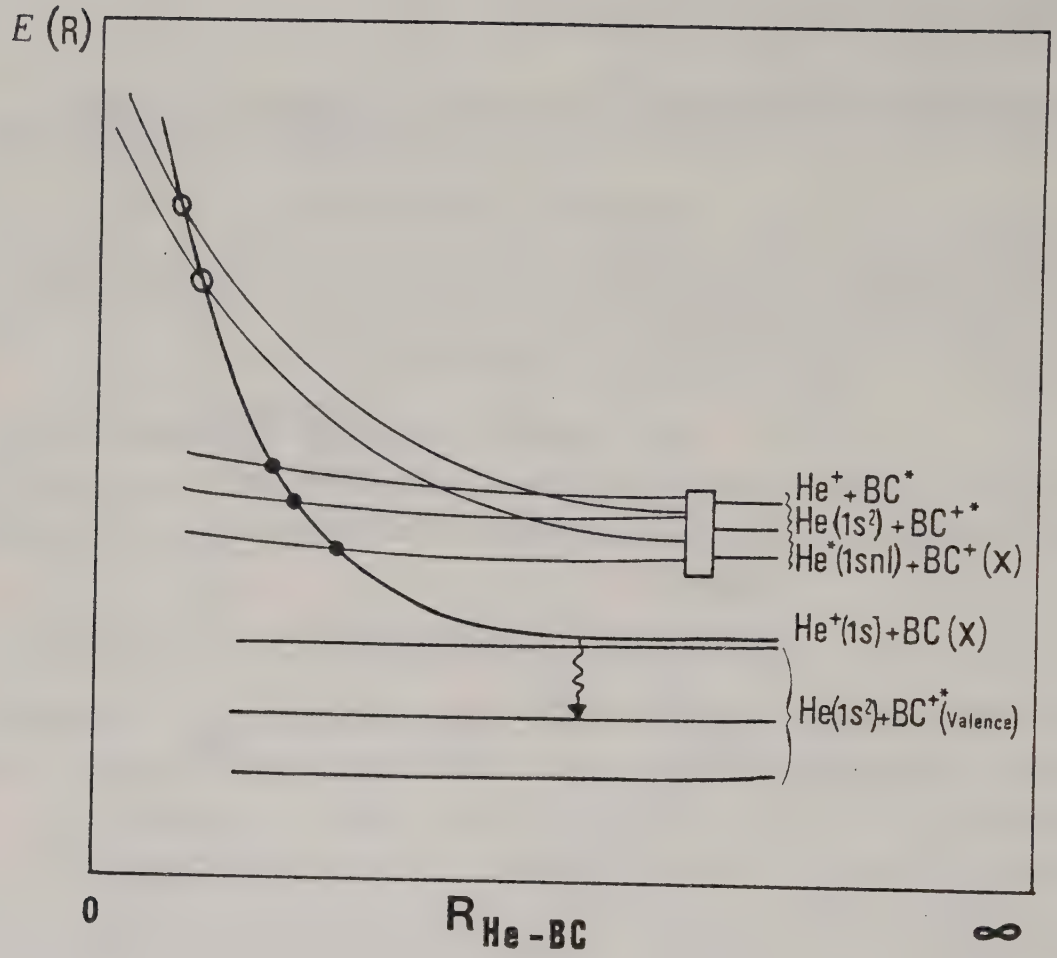


Diagramme d'états quasi-diatomique pour la collision He^{+}-BC

Fig. 42

les transitions électroniques correspondant aux voies endothermiques d'une part et exothermiques d'autre part, à *deux mécanismes d'excitation électronique distincts.* Considérons dans un premier temps la molécule, dont les degrés de liberté internes sont gelés pendant la collision, comme un "quasi atome" . On peut alors pousser plus loin cette analogie. En particulier, la présence d'une lacune initiale dans l'orbitale $1s_{He}$ doit jouer un rôle important. Si, comme c'est le cas dans les collisions He^+- gaz rares, on admet que cette lacune se transforme en une lacune en couche interne de la quasi molécule $(HeBC)^+$, la voie d'entrée $He^+ + BC$ se trouve corrélée à un état moléculaire à coeur excité dont la surface d'énergie potentielle sera plus répulsive que celles associées aux voies de sortie neutres $He(1s^2)+BC^{+*}$ pour lesquelles la lacune interne est comblée. Cette situation donnera lieu à des croisements entre la voie d'entrée et les voies d'échange de charge endothermiques (fig.42). Les différents types de transitions électroniques qui sont favorisées lors de ces croisements sont discutés dans le paragraphe IV. Ce modèle simple ne prévoit pas de croisements entre la voie d'entrée et les voies d'échange de charge exothermiques.

B- *EXCITATION DES VOIES EXOTHERMIQUES:MECANISME DE TRANSITION DIRECTE*

Pour rendre compte de la faible excitation des voies exothermiques $(He(1s^2)+BC^{+*}$ (états de valence) on peut invoquer une transition directe, c'est à dire le saut d'un électron induit par l'interaction d'échange à grande distance internucléaire R. La probabilité de transition peut être estimée dans le cadre du modèle de Demkov-Nikitin [89] établi pour les collisions atome-atome par l'expression:

$$P_i = \frac{1}{2}\,\mathrm{sech}^2\,\frac{\pi}{v\sqrt{2}}\,\frac{\Delta\varepsilon_i}{\sqrt{I_0}+\sqrt{I_i}} \qquad (1)$$

où v est la vitesse de collision, $\Delta\varepsilon_i$ l'écart en énergie entre la voie d'entrée et la voie d'échange i étudiée, I_o et I_i sont les énergies de liaison de l'électron dans l'état initial et dans l'état final respectivement.

Les hypothèses de ce modèle ainsi que les principales étapes nécessaires à l'établissement de la formule donnant la probabilité de transition sont rappelées dans l'annexe II , § II.

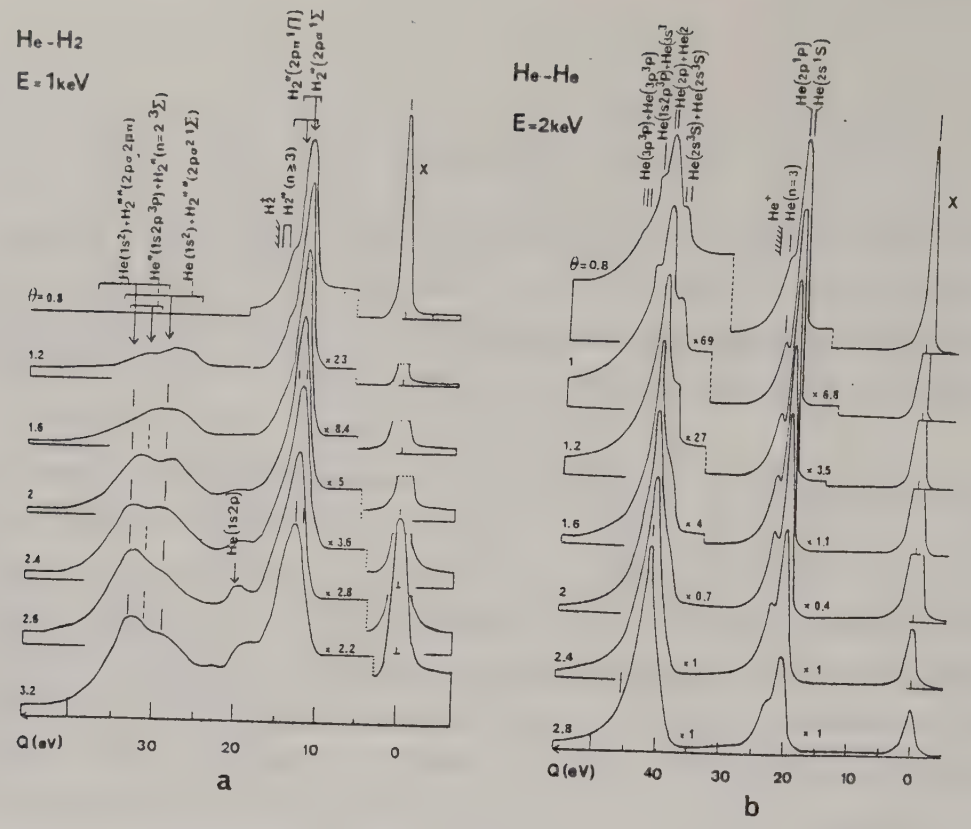
Nous y discutons aussi des conditions de son extension aux collisions atome-diatome.

L'importance croissante de la probabilité relative d'excitation des voies exothermiques en fonction de l'énergie de collision est correctement décrite par la formule 1. Qualitativement, le modèle prévoit aussi une probabilité d'excitation d'autant plus faible que le défaut en énergie est important, ce qui est observé expérimentalement. Cependant, sur le plan quantitatif la formule (1) surestime la probabilité de transition vers les voies les plus proches de la voie d'entrée ($\Delta\varepsilon \simeq 2$ ou 3 eV). Ceci peut être attribué, d'une part au fait que certaines hypothèses du modèle ne sont pas vérifiées en particulier celle d'une interaction limitée à deux états et d'autre part, au fait qu'il n'est tenu aucun compte de l'anisotropie de l'interaction liée à l'orientation relative à l'axe de la molécule et de l'axe internucléaire de la collision.

En outre, la formule (1) sous estime de plusieurs ordres de grandeur la probabilité de transition vers les voies exothermiques situées de 6 à 12 eV du niveau de la voie d'entrée. Etant donné que l'excitation de ces voies apparaît dès les petits angles de diffusion et dépend peu de l'angle de diffusion quand l'énergie est fixée, nous proposons d'interpréter ces transitions par un mécanisme en plusieurs étapes:

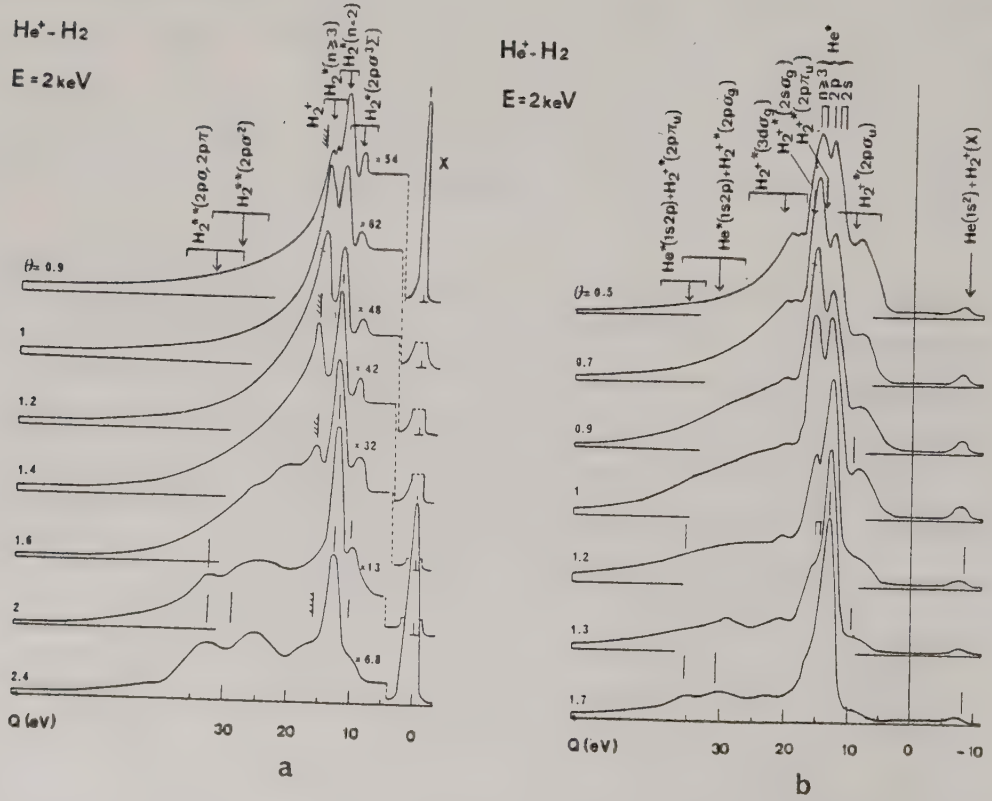
une transition de type Demkov-Nikitin peuple les voies d'échange de charge les plus proches de la voie d'entrée. Celles ci agissent alors comme des "relais" pour peupler les voies les plus exothermiques.

Des transitions directes(sans échange de charge) entre deux voies dont l'écart en énergie ΔE est de l'ordre de 2-3eV ont été mises en évidence dans les collisions alcalin-gaz rare[90] dans le même domaine de vitesses ($v \simeq 0.1$ u.a). Ces transitions mettent en jeu l'excitation d'un seul électron, et sont décrites par l'interaction électrostatique de l'électron externe de l'atome d'alcalin avec la distribution de charge de l'atome de gaz rare. Elles satisfont au critère de Massey $\Delta E.\frac{a}{v} \simeq 1$ où la distance internucléaire a est de l'ordre de grandeur de quelques a_0.



Excitation directe dans les collisions He-H_2(a) et He-He (b)

Fig.43



Excitation directe(a) et échange de charge(b) dans les collisions He^+-H_2

Fig.44

IV - EXCITATION ELECTRONIQUE DANS LES COLLISIONS He^+,$He-H_2$

A- *RESULTATS EXPERIMENTAUX*

1-*Collision He-H_2*

a) Outre la diffusion élastique, l'examen des spectres de perte d'énergie (fig.43) met en évidence la présence de deux structures principales qui reflètent *la mono et la di-excitation de la cible*.La monoexcitation correspond à *l'excitation sélective d'un électron de la molécule H_2* principalement vers des orbitales de nombre quantique principal n=2 (notation de l'atome uni). Une mesure précise de la perte d'énergie montre que la population d'une orbitale 2pσ est privilégiée pour de petits angles de diffusion, alors que la population d'une orbitale 2pπ domine à plus grand angle. La structure associée à la diexcitation comporte deux composantes qui correspondent respectivement à la population sélective des états H_2 $(2p\sigma^2)$ (Q=29eV) dominant à petit angle et H_2 (2pσ, 2pπ) (Q≃ 32eV)dominant aux plus grands angles de diffusion.
Cette identification est proposée à partir de la mesure la plus précise des pertes d'énergie, correspondant au maximum des pics observés dans les spectres : cependant, la résolution en énergie ne permet pas d'exclure l'excitation d'électrons vers des états 2s, en particulier dans la monoexcitation de H_2. La comparaison des spectres relatifs à la collision $He-H_2$ avec ceux obtenus pour le système isoélectronique He-He met en évidence un comportement très similaire : *l'excitation sélective de un et de deux électrons 2p est le processus inélastique dominant.*

b) L'examen des spectres de perte d'énergie met de plus en évidence *l'excitation d'états $n \gg 3$* pour les *deux systèmes collisionnels He-He et $He-H_2$*.Cette excitation est résolue sans ambiguité dans les structures de mono et diexcitation dans la collision He-He pour la première fois. L'importance relative du peuplement des états $n \gg 3$ dépend peu de l'angle

de diffusion, mais par contre elle dépend fortement de l'énergie de collision E. L'excitation de ces états $n \geqslant 3$ est discutée au paragraphe V, dans un contexte plus général.

2-*Collision He^+-H_2*

Sur la figure 44 sont représentées deux séries de spectres de perte d'énergie associés aux processus d'excitation directe (fig.44a) et d'échange de charge (fig.44b) pour la collision He^+ - H_2.

a) Excitation directe

Pour des *collisions douces*, c'est à dire de faibles valeurs de l'angle réduit $\tau = E\theta$ ($\tau < 3$ keV.deg) *l'excitation de toute la série de Rydberg de la molécule H_2* jusqu'à l'ionisation est observée :

$$He^+ + H_2 \longrightarrow He^+ + H_2^* \ (1s\sigma, n1\lambda)$$

Quand l'angle réduit augmente, le mécanisme d'excitation devient sélectif et parmi les voies monoexcitées seules celles associées au nombre quantique n=2 sont peuplées; l'excitation d'une double structure large met en évidence la formation des états diexcités $H_2^{**}(2p\sigma^2)$ et $H_2^{**}(2p\sigma, 2p\pi)$. Le système présente alors les mêmes caractéristiques que le système neutre He-H_2.

b) Echange de charge

L'examen des spectresmontre de façon similaire une forte dépendance des mécanismes d'excitation avec l'angle réduit τ.

(i) $\tau < 2$-3 keV.deg : l'excitation des deux séries de Rydberg $He(1s^2) + H_2^{+*}(n1\lambda)$ et $He^*(1sn1) + H_2^+(X)$ est partiellement résolue malgré le recouvrement des pertes d'énergie qui leur sont associées.

(ii) quand τ augmente, l'excitation devient sélective : l'identification des structures associées à la mono et la diexcitation est la suivante :

$$He^+ + H_2 \xrightarrow{1e} He^*(1s2p) + H_2^+(X)$$

$$He^+ + H_2 \xrightarrow{2e} \begin{cases} He^*(1s2p) + H_2^{+*}(2p\sigma) \\ He^*(1s2p) + H_2^{+*}(2p\pi) \end{cases}$$

Il faut remarquer que si la mesure des pertes d'énergie privilégie cette identification des voies excitées, on ne peut pas exclure l'excitation partielle des voies $He^*(1s2s)+H_2^{+*}(2s\sigma)$.

(iii) la voie d'échange de charge vers le fondamental $(He(1s^2) + H_2^+(X)$ est très faiblement peuplée comme l'ensemble des voies exothermiques (III.A.2.).

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus précédemment pour le système isoélectronique He^+-He [87] met en évidence de fortes similitudes, comme c'est le cas entre les systèmes neutres He-H_2 et He-He. Nous appuyant sur ces résultats nous avons dans un premier temps cherché à interpréter les processus inélastiques dans les collisions $He^{(+)}$- H_2 par analogie avec les mécanismes d'excitation dans les collisions mettant en jeu les systèmes isoélectroniques $He^{(+)}$-He.

B- INTERPRETATION "QUASI DIATOMIQUE" DES MECANISMES D'EXCITATION

La figure 45 représente un diagramme schématique des orbitales moléculaires relatif aux systèmes $He^{(+)}$- H_2 , construit en assimilant le diatome H_2 à un"quasi atome He" dont les niveaux électroniques sont ceux de la molécule H_2, à sa distance d'équilibre (r=re). De plus nous avons assigné aux orbitales moléculaires un caractère a' ou a" qui correspond à leur symétrie dans le groupe de symétrie

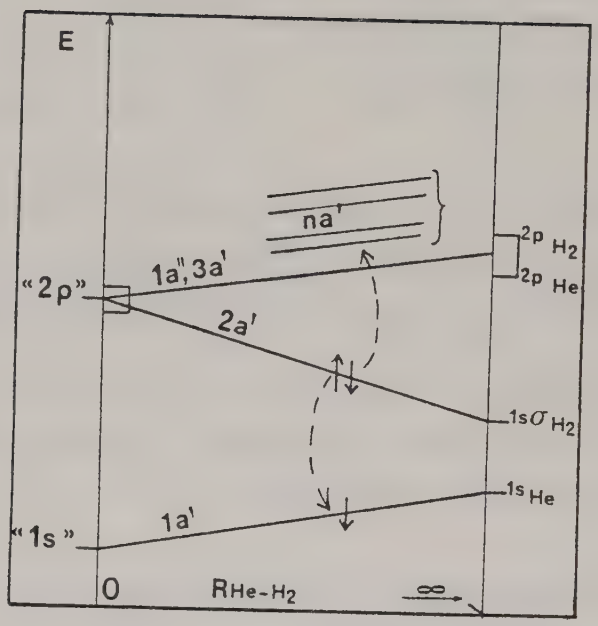


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires quasidiatomique.
Collision $He^{(+)}-H_2$
Fig. 45

C_s des molécules triatomiques. Sur ce diagramme sont symbolisés les deux mécanismes de transition électronique primaires:

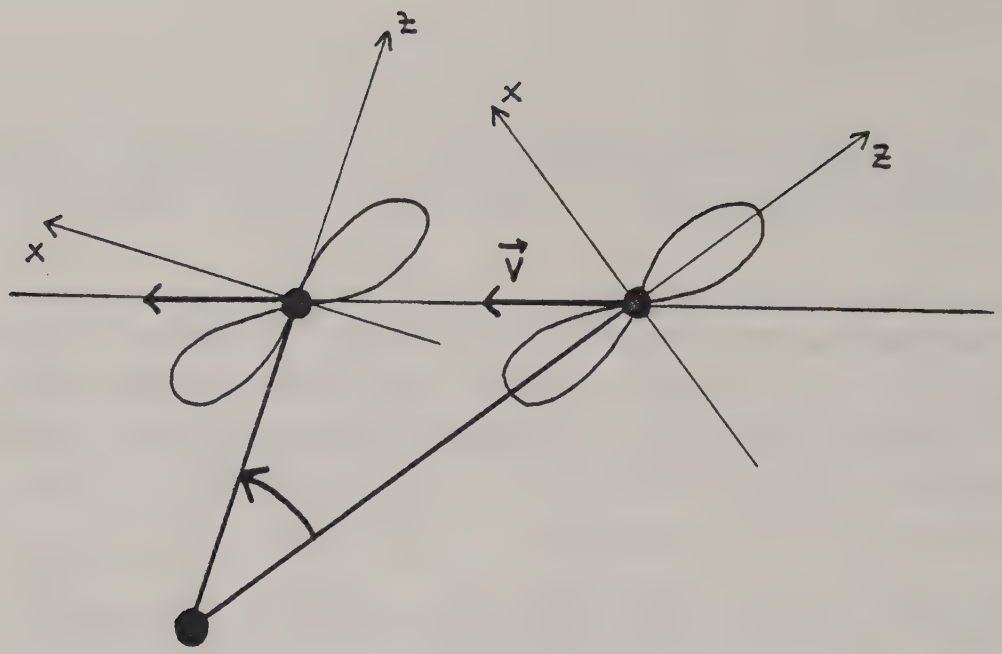
(i) système ionique He^+-H_2
Le diagramme ainsi construit montre que la lacune initiale $1s_{He}$ de la voie d'entrée devient une lacune interne dans la quasi molécule $(HeH_2)^+$. L'existence de cette lacune induit des transitions à deux électrons corrélés (mécanisme de type diabatique II [91]), analogues à l'effet Auger. En effet, si pour une distance internucléaire R il existe une orbitale de Rydberg na' dont l'énergie satisfait à la relation :

$$\varepsilon_{1a'}(R) + \varepsilon_{na'}(R) = 2\varepsilon_{2a'}(R)$$

on obtient un état moléculaire de même énergie que l'état incident si on fait la transition simultanée de deux électrons: $(1a'\ 2a'^2) \longrightarrow (1a'^2 na')$. La série infinie de croisements entre la voie d'entrée $(1a'2a'^2)$ et les états moléculaires $(1a'^2\ na')$ qui résulte de ces transitions conduit à l'excitation des séries de Rydberg $He(1s^2) + H_2^{+*}(n l\lambda)$, $He^*(1snl) + H_2^+(X)$ et $He^+(1s) + H_2^*(n l\lambda)$. Le partage de population entre ces voies de sortie proches en énergie est assuré par un mécanisme secondaire.

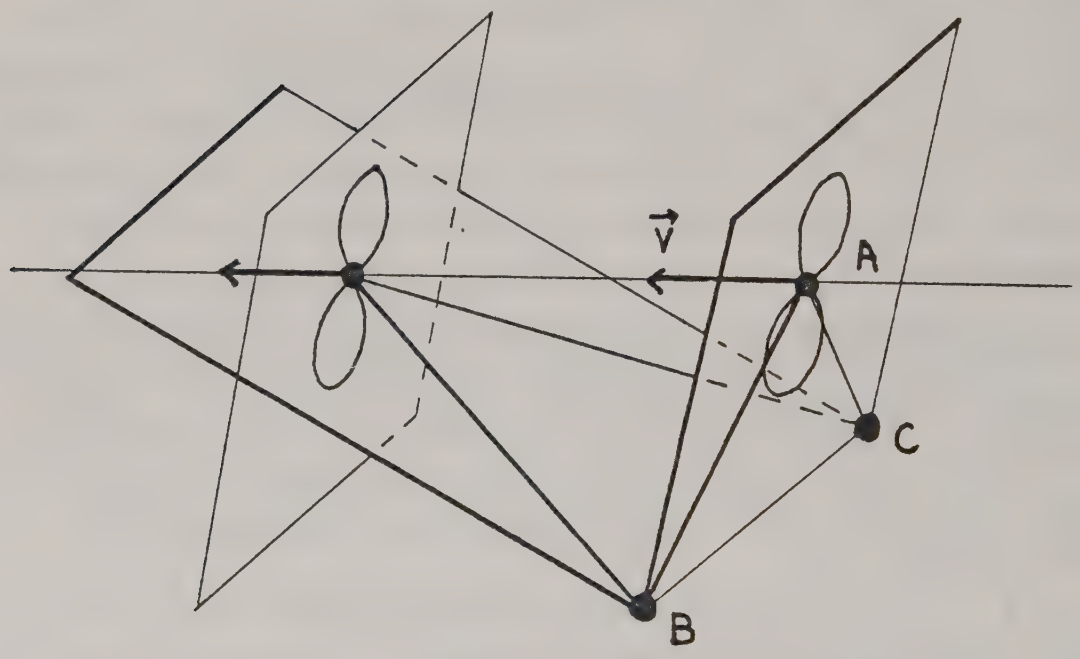
La probabilité de transition aux points de croisements estimée par une formule de Landau-Zener [51] montre que l'efficacité des mécanismes de type diabatique II passe par un maximum pour des valeurs peu élevées de l'angle réduit τ, puis décroit quand la collision devient plus violente.

(ii) à plus petite distance R, le "couplage rotationnel" entre deux orbitales moléculaires de symétrie différente (2a'-1a") généralise le couplage rotationnel $2p\sigma$-$2p\pi$ dans la collision He-He [2]. Dans le cas atome-atome le couplage rotationnel entre l'orbitale de symétrie σ et une orbitale π provient de la rotation rapide de l'axe internucléaire de la collision. Ceci



Couplage rotationnel dans une collision atome-atome

Fig. 46 a



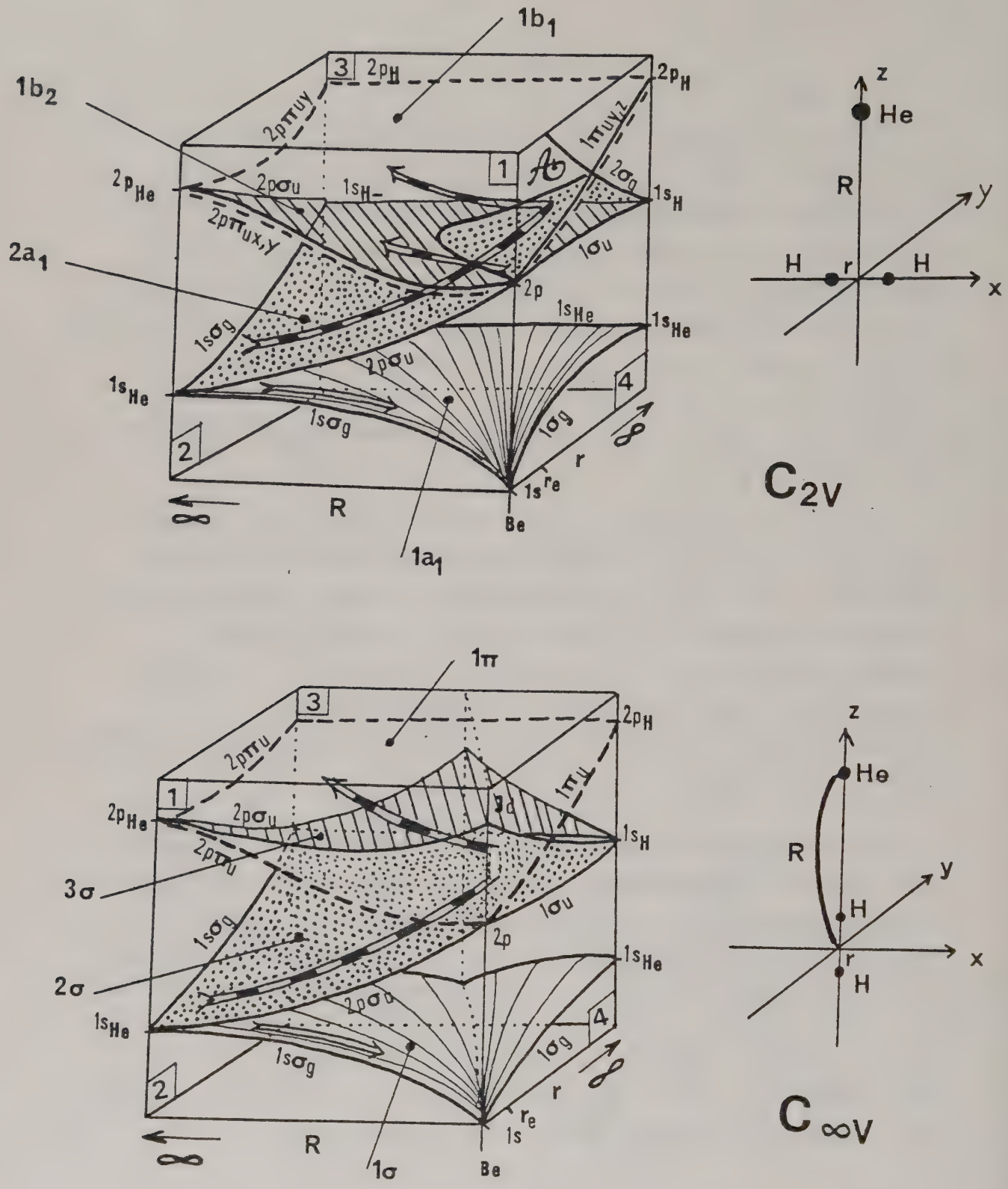
Couplage rotationnel dans une collision atome-diatome

Fig. 46 b

est illustré sur la figure 46a qui montre qu'après le basculement rapide de l'axe internucléaire une orbitale initialement σ devient une superposition d'orbitales σ et π par rapport à la nouvelle position de l'axe. Dans le cas atome-diatome, le nuage électronique est initialement associé à une orbitale moléculaire de symétrie a' contenue dans le plan des trois atomes; celle ci ne s'adapte pas à la rotation rapide du plan internucléaire et devient une superposition d'orbitales a' et a" par rapport à la nouvelle position du plan (fig.46.b).

Le couplage rotationnel devient dominant pour des valeurs importantes de l'angle réduit τ et provoque l'excitation sélective de un puis de deux électrons dans l'orbitale 1a" corrélée aux orbitales 2p pratiquement dégénérées des partenaires He et H_2. Ce mécanisme de transition qui met en jeu le croisement de deux orbitales moléculaires est dit de type"diabatique I" (DI) [91]. Il est commun aux systèmes ionique (He^+- H_2) et neutre (He - H_2).

Ce modèle simple quasi-diatomique permet une interprétation qualitative satisfaisante d'une grande partie des faits expérimentaux observés. On a cherché dans une seconde étape à étendre le modèle de promotion aux systèmes triatomiques pour généraliser à ces systèmes l'existence des processus de type DI et DII. De plus, le couplage rotationnel invoqué (2a' -1a") ne peut rendre compte de *l'excitation d'électron 2pσ*, de même symétrie a' que l'orbitale promue 1sσ. Celle ci apparaît donc comme un *mécanisme typiquement triatomique*.



Diagrammes de corrélation des orbitales moléculaires pour le système triatomique $He^{(+)}$-H_2, pour la symétrie C_{2v} et $C_{\infty v}$

Fig. 47

C - EXTENSION DU "MODELE DE PROMOTION" AUX SYSTEMES TRIATOMIQUES

Sur la figure 47 sont représentés deux "cubes"de corrélation E (r,R) construits pour deux géométries particulières du système triatomique : conformation $C_{2v}(\gamma = \pi/2$ triangle isocèle (fig.47 a))et conformation linéaire $C\infty v(\gamma=0$, fig 47b).

La construction de ces diagrammes est discutée en détail dans l'article II. Brièvement, pour chaque conformation particulière (C_{2v}, $C_{\infty v}$) on considère successivement chaque face du cube; les trois faces ($R \infty \forall r$, $r=0 \forall R$, $r \infty \forall R$) représentent trois limites diatomiques du problème et les diagrammes de corrélation habituels E(R) ou E(r) sont obtenus aisément. Seule la face ($R=0 \forall r$) est purement triatomique: le traitement spécifique utilisant la conservation du nombre de noeuds le long de l'axe moléculaire en accord avec la prescription de Barat-Lichten [1] met en évidence l'existence d'une intersection conique dans le cas C_{2v}. Les surfaces d'énergie potentielle des orbitales moléculaires sont construites par continuité, en conservant la symétrie des orbitales moléculaires dans le groupe de symétrie de la molécule triatomique approprié . Les surfaces de potentiel à l'intérieur du cube sont visualisées; leur discussion conduit aux résultats suivants:

(i) l'extension des mécanismes de type diabatique II est immédiate. L'existence du couplage rotationnel 2a' -1a" est établie dans le cadre triatomique pour des conformations du triatome voisines de la symétrie C_{2v}, au voisinage de R=0 où les surfaces $2a_1(2a')$ et $1b_1(1a")$ sont dégénérées.

(ii) le cube de corrélation C_{2v} met en évidence un croisement entre les orbitales moléculaires $2a_1$ et $1b_2$. Au voisinage de la symétrie C_{2v} ce croisement 2a'-3a' qui n'a pas d'équivalent

dans le modèle quasi diatomique conduit à un autre mécanisme de type DI qui rend compte de l'excitation d'électrons vers l'orbitale $2p\sigma_{H_2}$.

(iii) la comparaison des diagrammes C_{2v} et $C_{\infty v}$ montre que les mécanismes DI invoqués plus haut (couplage rotationnel, croisement 2a'-3a') dépendent fortement de la conformation spatiale du triatome pendant la collision. Pour des énergies de collision de l'ordre du keV, le vecteur $\vec{r}$ reste fixe dans l'espace $\vec{r}=\vec{re}$ pendant la collision. L'étape suivante consiste donc dans la construction d'un secteur cylindrique de corrélation pour lequel les coordonnées internes R et γ sont effectivement celles qui varient au cours de la collision. Le diagramme $E(R,\gamma)$ (fig.48) est construit à partir des sections $r=re$ des surfaces $E(r,R)$; les trajectoires suivies par le système lorsque le projectile s'approche de la cible le long d'une trajectoire rectiligne à paramètre d'impact donné peuvent être visualisées sur ce diagramme.

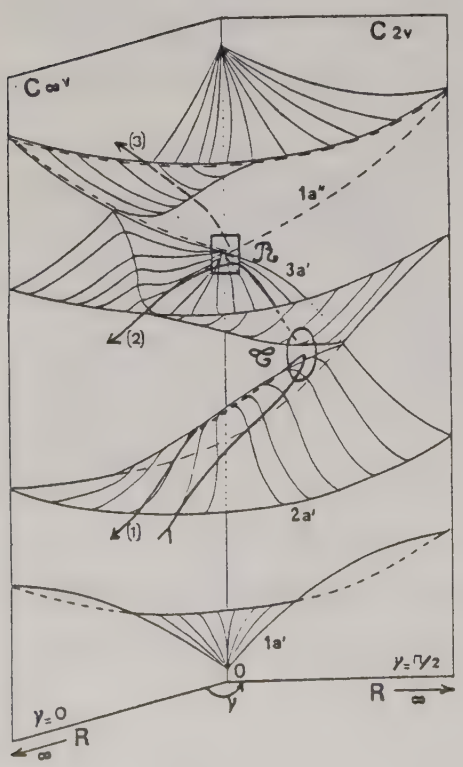


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires pour le système triatomique $He^{(+)}-H_2$ pour une valeur fixée $r=r_e$

fig.48

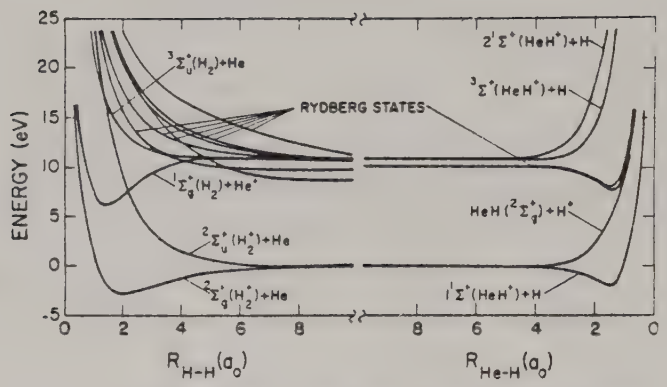
V - AUTRES PROCESSUS DANS LES SYSTEMES A COUCHES K

A- *TRANSITIONS NON ADIABATIQUES DANS LES COLLISIONS METTANT EN JEU L'INTERACTION DE TROIS COUCHES K*

Dans ce paragraphe nous présentons brièvement trois exemples qui, sur des plans différents, illustrent l'intérêt des diagrammes de corrélation des orbitales moléculaires discutés ci-dessus pour les collisions atome - diatome . Les deux premiers exemples sont relatifs au triatome $(HeH_2)^+$ étudié dans des conditions différentes. Dans un premier temps, nous discutons l'interprétation des résultats expérimentaux concernant la collision H_2^++He aux énergies de l'ordre du keV (§1). Dans un deuxième temps nous nous intéressons aux possibilités de *réaction* dans les collisions H_2^+ + He et He^++H_2 à basse énergie (§2). Enfin, nous exposons des résultats concernant les réactions d'échange de charge dans les collisions H^++H_2 aux énergies moyennes (§3).

1- *Collisions H_2^+ - He aux énergies moyennes*

Se reportant aux diagrammes de corrélation (fig.47 et 48) et considérant le système H_2^+-He on prévoit aisément que les deux électrons $1s_{He}$, qui appartiennent à l'orbitale moléculaire non promue 1a', ne participent pas à la collision. Du fait de l'écart énergétique séparant les niveaux 1a' et 2a' ($\Delta E\infty \simeq 9eV$) l'échange de charge et l'excitation directe de l'hélium sont peu probables, comme le prouve la faible probabilité d'échange de charge vers le fondamental dans les collisions He^+-H_2 (IV A.2.b). Par contre, l'électron $1s_{H_2}$ subit la promotion de l'orbitale moléculaire 2a' au cours de la collision. L'excitation de cet électron vers les niveaux $2p\sigma_{H_2}$ (croisement 2a'-3a') et $2p\pi_{He,H_2}$ (couplage rotationnel 2a'-1a") conduit au



Asymptotic cuts of the lowest lying potential energy surfaces of HeH_2^+. The left side displays the diatomic energy in the reactant region which results when a He nucleus is at ∞. These curves correspond to diatomic energies of $H_2^+(^2\Sigma_g^+)$, $H_2^+(^2\Sigma_u^+)$, $H_2(^1\Sigma_g)$, $H_2(^3\Sigma_u)$, and the H_2^+ excited Rydberg states which arise from $H^+ \oplus H^*(2^2S,\ 2^2P)$ combinations. The separated He nucleus is either $He(^1S)$ or $He^+(^2S)$. The right side gives the diatomic energy in the product region which results when a H nucleus is at ∞. These curves correspond to diatomic energies of $HeH^+(1\,^1\Sigma)$, $HeH(1\,^2\Sigma)$, $HeH^+(2\,^1\Sigma)$, $HeH^+(^3\Sigma)$, and Rydberg states, $HeH^*(2\,^2\Sigma)$ and $HeH^*(^2\Pi)$. The separated H nucleus is either H^+, $H(^2S)$, or the Rydberg states of hydrogen, $H^*(2\,^2S,\ 2\,^2P)$. This figure was constructed using theoretical results from the literature.[16] No further computations are needed.

Fig. 49 ref. 94

peuplement privilégié des états dissociatifs H_2^{+*} $(2p\sigma)$et H_2^{+*} $(2p\pi)$ qui sont les seuls observés expérimentalement [92].

2- *Collisions H_2^+-He et He^+-H_2 à basse énergie*

a)lorsque l'on considère la collision H_2^+-He aux énergies thermiques le système évolue sur la surface de potentiel associée à l'état fondamental du triatome dont la configuration moléculaire est$(1a'^2\ 2a')$. Nous intéressant aux collisions réactives, nous envisageons en particulier la limite $r \longrightarrow \infty$ de la coordonnée interne r. Dans ce cas, l'état $(1a'^2\ 2a')$ est corrélé adiabatiquement aux voies $HeH^+ + H$ et $He+H+H^+$; en effet l'orbitale moléculaire 1σ du diatome HeH^+ se corrèle adiabatiquement à l'orbitale $1s_{He}$. Les voies réactives conduisant à la production d'ions HeH^+ et à la dissociation de H_2^+ sont accessibles à partir de la voie d'entrée H_2^+ (X)+He en accord avec les résultats expérimentaux [93].

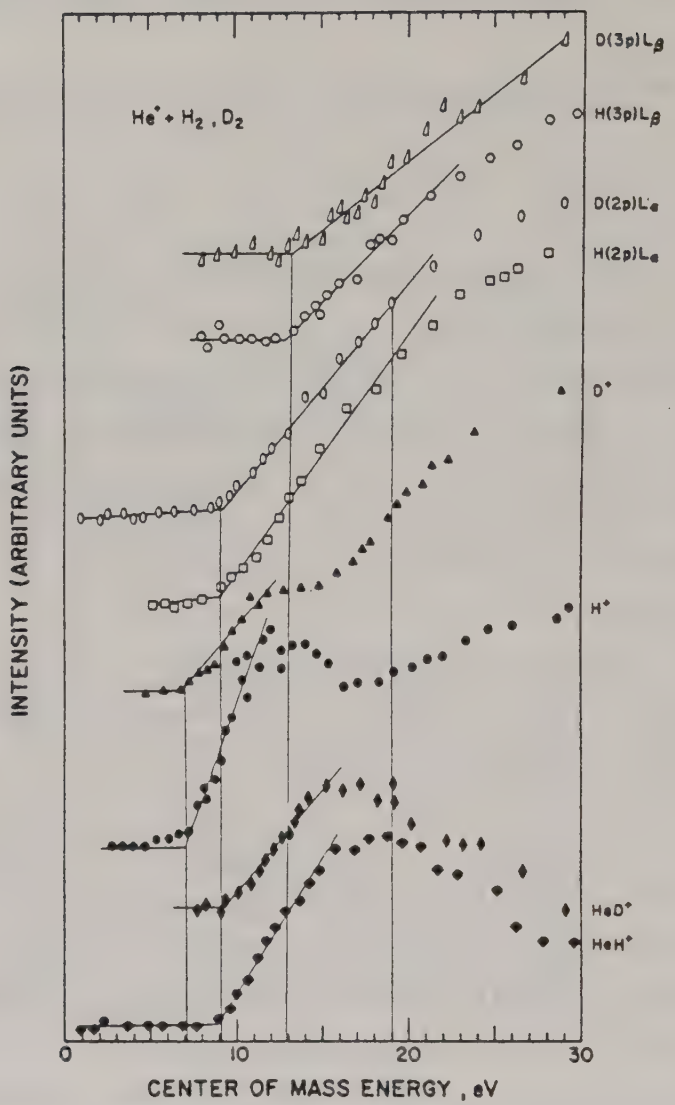
b) Comme nous l'avons montré ci-dessus (IV.C) la voie d'entrée $He^+ + H_2$ est corrélée au premier état excité de la molécule HeH_2^+ de configuration $(1a'\ 2a'^2)$. Si le système évolue adiabatiquement on ne peut accéder à aucune des voies $He(1s^2) + H + H^+$ ou $HeH^+ + H$.

. Toutefois, *dans le domaine des énergies thermiques* , deux mécanismes de transition ont été identifiés [94,72,73]. L'échange de charge dissociatif :

$$He^+ + H_2 \longrightarrow He(1s^2) + H + H^+$$

implique une transition *non adiabatique* au croisement entre les surfaces de potentiel $(1a'\ 2a'^2)$ et $1a'^2\ 3a')$ pour des valeurs de R et r :

$R_{H\text{-}He} \simeq 5a_0$ et $r_{H\text{-}H} \simeq 2a_0$ respectivement (fig.49).



Comparison of the cross sections for L_α and L_β radiation and for H^+, D^+, HeH^+, and HeD^+ ion formation from the reactions of He^+ with H_2 and D_2 over the range 0–30 eV (c. m.). The various sets of data have been offset vertically by arbitrary amounts for clarity of presentation. The vertical lines correlate the thresholds and other definite breaks in the cross sections.

Fig. 50 ref. 72a

Il faut remarquer que ce croisement nécessitant une élongation de la liaison H-H ne joue plus aucun rôle dès que l'énergie de collision dépasse quelques eV puisque ceci impose une faible variation de la distance r autour de r_e pendant la collision.

Le second mécanisme proposé par Hopper [73] fait intervenir le processus radiatif :

$$He^+(1s) + H_2(X) \longrightarrow He^+\text{-}H_2(2^2A_1) \longrightarrow He\text{-}H_2^+(1^2A_1) + h\nu \longrightarrow He(1s^2) + H_2^+(X)$$

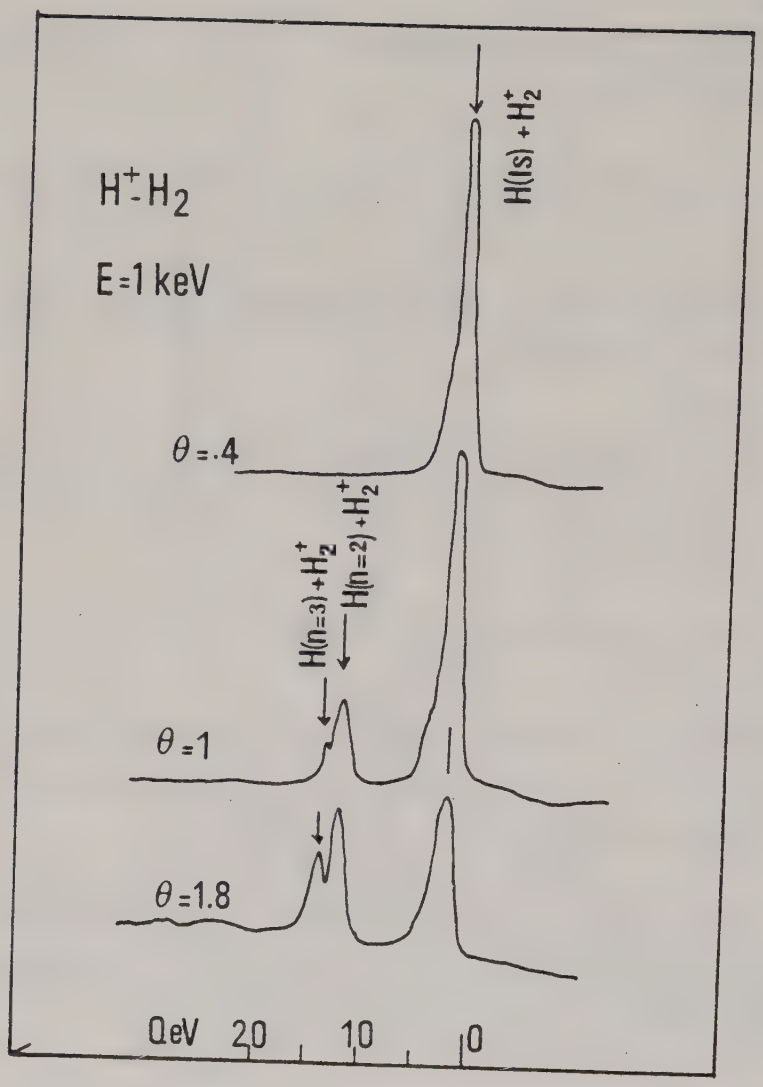
favorisé par l'existence d'un puits de polarisation peu profond dans la voie d'entrée.

. *Dans le domaine des énergies extrathermiques*, les transitions électroniques de type diabatique II (IV.B,C) conduisent à la formation de la série d'états excités :

$$He^+(1s) + H_2(X) \longrightarrow He(1s^2) + H_2^{+*}(n l\lambda)$$

Les seuils en énergie E_s de ces processus ont été mesurés par Jones, Wu et al [72] (fig.50) et sont de l'ordre de quelques eV. Au premier croisement (E_s=7eV) la transition $(1a'\ 2a'^2) \longrightarrow (1a'^2 3a')$ peuple un état moléculaire qui se corrèle quand $r \longrightarrow \infty$ aux voies $HeH(X)+H^+$. Le diatome HeH n'étant pas stable, cette transition conduit à l'échange de charge dissociatif $He(1s^2) + H + H^+$.

Au deuxième croisement ($E_s \simeq 9eV$) la transition $(1a'2a'^2) \longrightarrow (1a'^2 4a')$ peuple un état moléculaire qui se corrèle quand $r \longrightarrow \infty$ aux voies $HeH + H^+$ et $HeH^+ + H$, et *ouvre ainsi la possibilité de processus réactifs dans le domaine des énergies extrathermiques*. La mesure des sections efficaces totales [72] de production des ions HeH^+ et des photons émis lors de la désexcitation des atomes H^* est une confirmation de l'existence de ces mécanismes de transition.



Echange de charge dans les collisions $H^+ - H_2$
Fig.51 (LCAM)

3-*Collisions H^+-H_2 aux énergies moyennes*

Les spectres de perte d'énergie des atomes H diffusés après collision (fig.51) ont été obtenus sur le spectromètre de temps de vol Elvire (II.B). Ils mettent en évidence que l'échange de charge peuple les voies suivantes:

(i) pour les faibles valeurs de l'angle réduit τ l'échange de charge quasi résonant est dominant :

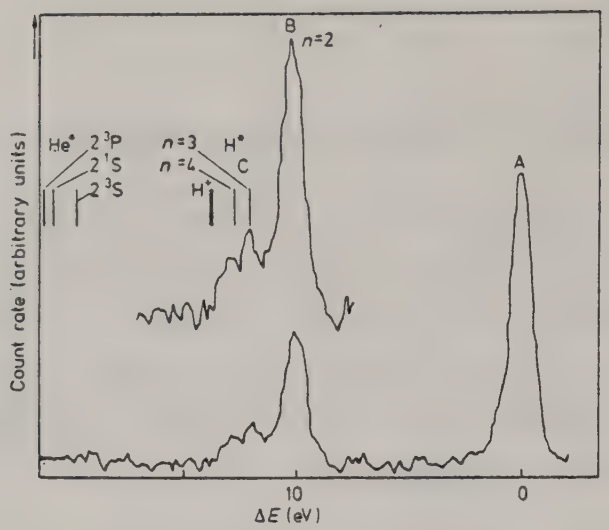
$$H^+ + H_2 \longrightarrow H(1s) + H_2^+(X) \qquad \Delta E \simeq 2.4 eV$$

(ii) quand τ augmente, on observe la production d'atomes excités, principalement dans la voie n=2 :

$$H^+ + H_2 \longrightarrow H^*(n=2) + H_2^+(X)$$
$$H^+ + H_2 \longrightarrow H^*(n=3) + H_2^+(X).$$

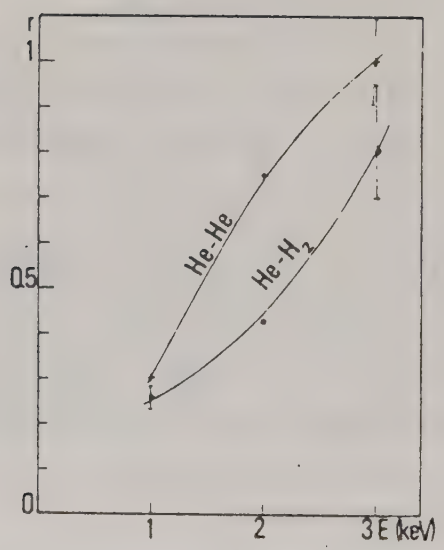
D'autre part, les spectres de perte d'énergie des ions D^+ diffusés par H_2 [25.d] mettent en évidence l'excitation directe de la molécule H_2 dans les états n=2.
L'examen des diagrammes de corrélation pour le système H^+-H_2 montre que l'orbitale interne 1a' corrélée à l'orbitale $1s\sigma_{H_2}$ contient les deux électrons du système dans la voie d'entrée, alors que l'orbitale promue 2a' est vide: aucun mécanisme par croisement de niveau ne peut être invoqué *a priori*. Cependant l'écart énergétique séparant les niveaux 1a' et 2a' (2.4 eV quand $R \longrightarrow \infty$) est beaucoup plus faible que dans le cas du système He^+-H_2 (ΔE_∞=9 eV). Cette circonstance permet, comme pour les systèmes H^+-gaz rares [95] où des écarts en énergie de cet ordre de grandeur sont mis en jeu, de proposer le mécanisme en deux étapes suivant:

(i) l'interaction d'échange à grande distance ($R \simeq 5a_0$) entre les voies $H^+ + H_2$ et $H + H_2^+$ permet la transition directe d'un électron de l'orbitale 1a' vers l'orbitale 2a'. L'importance de l'excitation de la voie d'échange de charge quasi résonant dominante aux petits angles réduits montre que cette transition



. Energy-loss spectrum of H atoms scattered by a helium target at $E_{Lab} = 420\,eV$ and $\theta = 1{\cdot}4°$.

Fig. 52 ref. 96



Dependence on energy of the ratio $r = I_{n>2}/I_{n=2}$ for the He-H_2 (He-He) collision. $I_{n=2}$ stands for the intensity of the $n = 2$ H_2(He) excitation, and $I_{n>2}$ stands for the intensity of the $n > 2$ H_2(He) excitation.

Fig. 53 article II

a bien lieu.

(ii) lors des croisements (2a'-3a'), (2a'-1a") (couplage rotationnel) de l'orbitale promue avec des orbitales initialement vides, la transition de type diabatique I(IV.B.C) de *un électron* vers les niveaux 2pσ et 2pπ de H_2 ou 2p de H conduit au peuplement de voies *monoexcitées:*

$$H^+ + H_2 \longrightarrow H^+ + H_2^* \quad (2p\sigma \text{ ou } 2p\pi)$$

$$H^+ + H_2 \longrightarrow H(2p)^* + H_2^+(X)$$

en accord avec les résultats expérimentaux.

B- EXCITATION DES ETATS $n \geqslant 3$

L'excitation préférentielle de un ou deux électrons vers des niveaux 2p dans les collisions atome-atome mettant en jeu l'interaction de couches K (H^+-H, He-He, H-He, Li^+-He) [91,96] est provoquée par le couplage rotationnel 2pσ-2pπ au voisinage de l'atome uni. L'existence du couplage 2pσ-2pπ est révélée par les diagrammes de corrélation des orbitales moléculaires basés sur les règles de Barat-Lichten. Nous avons montré au paragraphe(IV) que l'extension du modèle de promotion aux systèmes triatomiques généralise le rôle du couplage rotationnel 2a'-1a" dans les collisions atome-diatome au voisinage de la symétrie C_{2v} et permet d'interpréter l'excitation dominante d'électrons "2p" dans les collisions He-H_2, He^+-H_2 et H^+-H_2 pour les grands angles réduits τ.

Cependant, l'analyse des spectres de perte d'énergie pour les collisions atome-atome H-He, He-He met aussi en évidence l'excitation relativement faible de un électron vers les niveaux $n \geqslant 3$ (fig.52). De plus, les résultats expérimentaux qui ont été obtenus au cours de ce travail montrent que la probabilité d'excitation d'un électron vers les niveaux $n \geqslant 3$ dans les collisions He-He, He-H_2, H^+-H_2 augmente rapidement avec l'énergie de collision et devient comparable

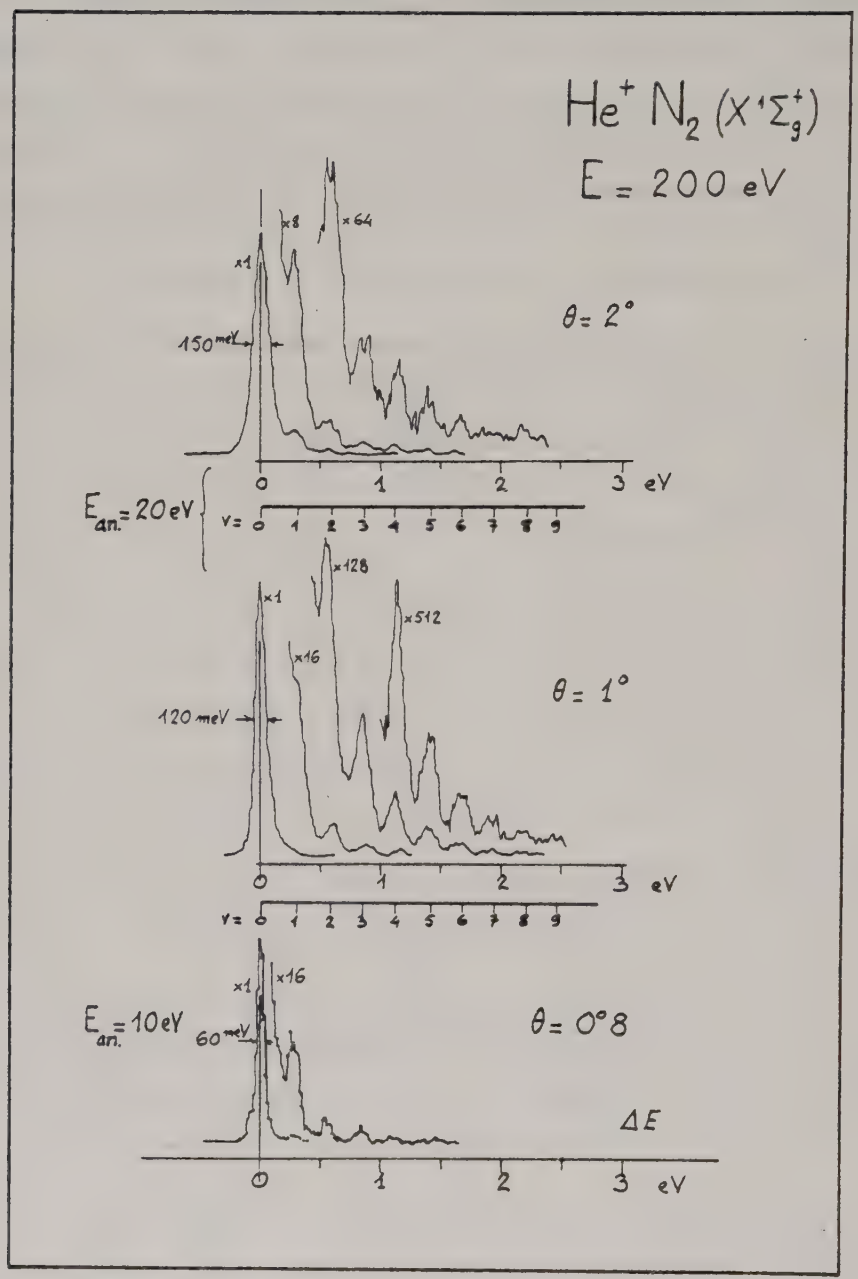
à la probabilité d'excitation vers les niveaux n=2 pour des énergies de collision de l'ordre de 3keV (fig.53). Dans le cas du système He-He, la résolution en énergie de ces mesures permet en outre d'identifier le peuplement de voies diexcitées du type :

$He^*(n=2)+He^*(n\geqslant 3)$ et $He^*(n\geqslant 3)+He^*(n\geqslant 3)$ (fig.43).

Des mesures récentes de détection en coïncidence de deux photons [97] confirment l'existence de ce processus.

L'excitation électronique vers les niveaux $n\geqslant 3$ dans les systèmes atome- atome et atome-diatome impliquant des couches K ne s'interprète pas simplement à partir des diagrammes de corrélation des orbitales moléculaires. Pour rendre compte de ce processus, on peut invoquer *un partage de population* provoqué par *une transition directe* entre les voies $A^*(n=2)+B$ peuplées par le couplage rotationnel et les voies excitées du type $A^*(n\geqslant 3)+B$. En effet, les voies $He^*(n=2)+He$ et $He^*(n\geqslant 3)+He$ par exemple sont distantes de $\Delta E \simeq 2$ à 3 eV : nous avons discuté au paragraphe III.B l'existence de transition satisfaisant au critère de Massey, dans ce domaine de vitesses de collision (v>0.1u.a). Le modèle développé pour décrire les transitions directes dans les collisions alcalin-gaz rare [90], qui considère l'électron externe de l'atome d'alcalin dans le champ de deux coeurs peut être étendu aux systèmes $He^*(n=2)+He$ ou $He^*(n=2)+H_2$: l'atome $He^*(n=2)$ est très comparable à un atome Li par exemple. De plus, le fait que le rapport des probabilités d'excitation $\frac{Pn\geqslant 3}{Pn=2}$ dépend peu de l'angle de diffusion pour une énergie de collision fixée (fig.43) constitue un argument en faveur de cette interprétation.

Une autre possibilité d'interprétation a été suggérée dans deux travaux théoriques récents sur des systèmes atome-atome[98]. Contrairement aux prescriptions des diagrammes de corrélation du type Barat Lichten, l'orbitale moléculaire promue ne se corrèle pas à l'orbitale 2p de l'atome uni, mais son énergie continue à croître fortement et le niveau pénètre même dans le continuum. L'écart progressif à la sélectivité de l'excitation des niveaux n=2 pourrait être expliqué par un comportement de ce type.



Excitation vibrationnelle de la molécule N_2 dans l'état électronique fondamental (LCAM)

Fig.54

VI - EXCITATION DES DEGRES DE LIBERTE INTERNES DE LA MOLECULE- DISTRIBUTION VIBRATIONNELLE DES ETATS ELECTRONIQUES

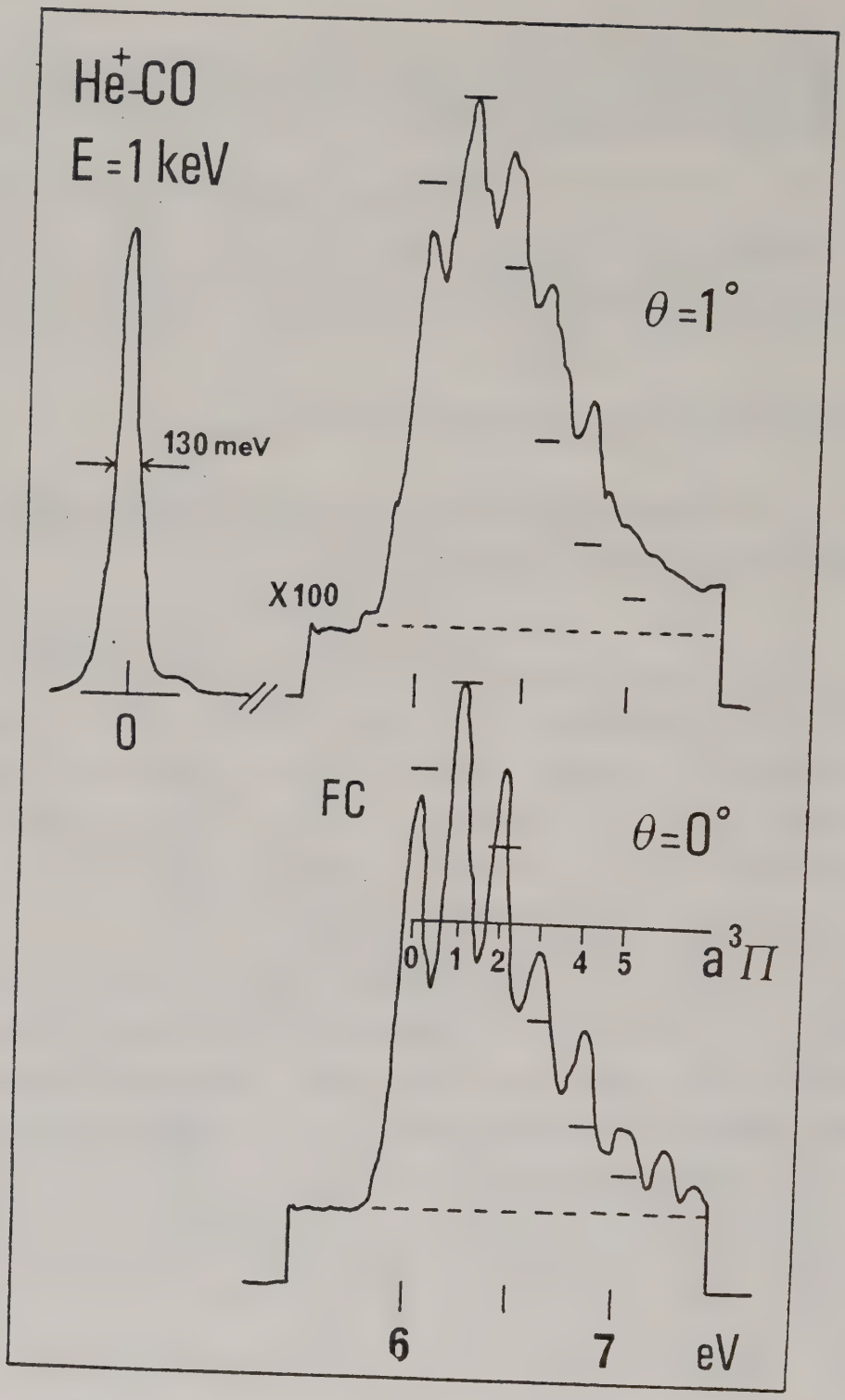
Différents aspects des résultats expérimentaux montrent que les transitions électroniques se produisent "verticalement" à partir de l'état électronique fondamental de la molécule dans l'état vibrationnel v=0.

A - RESOLUTION DES NIVEAUX VIBRATIONNELS

1- Excitation vibrationnelle de la molécule dans l'état électronique fondamental.

Les premiers spectres mettant en évidence l'excitation vibrationnelle de la molécule N_2 dans l'état électronique fondamental par impact d'ions He^+ ont été obtenus au cours de ce travail (fig.54). Dans le domaine expérimental exploré $0.5 < \theta < 2°$; $100eV < E < 500eV$ la probabilité d'excitation vibrationnelle vers des niveaux $v \neq 0$ est faible (quelques pour cents) et décroit quand l'énergie de collision augmente. Ce comportement suggère d'interpréter l'excitation vibrationnelle comme résultant d'une interaction électrostatique ion-dipôle induit. Le système He^+-N_2 est de ce point de vue voisin du système Li^+-N_2 pour lequel une telle interaction permet de rendre compte des faibles sections efficaces totales d'excitation vibrationnelle mesurées (chapitre I,I.C.1). Si on estime la distance caractéristique de cette interaction à quelques a_0, on prévoit un maximum de la section totale pour une énergie de collision de l'ordre de 100 eV, correspondant au critère $t_{col} \simeq t_{vib}$.

Cependant, le système He^+-N_2 diffère du système Li^+-N_2 par le fait qu'il existe dans ce cas une voie d'échange de charge résonante $He(1s^2)+N_2^+$ fortement peuplée dans les conditions expérimentales étudiées comme le montrent les spectres de perte d'énergie et la mesure de probabilités d'échange de charge (article I et ref.99). La



Excitation vibronique de la molécule CO($a^3\Pi$)

Fig. 55 (LCAM)

faible valeur de la probabilité d'excitation vibrationnelle de l'état électronique fondamental de la molécule suggère alors que l'interaction responsable de la transition électronique d'échange de charge résonant dépend peu de la variable r. Pour des collisions à basse énergie telle que $t_{col} \simeq t_{vib}$ la proximité en énergie des voies $He^+ + N_2(X)$ et $He(1s^2) + N_2^+(C^2\Sigma_u^+)$ mettant en jeu les molécules $N_2(X)$ et $N_2^+(C)$ dont les paramètres sont différents (distance d'équilibre, constante de force) peut être à l'origine d'une excitation vibrationnelle plus importante de la molécule $N_2(X)$. Ce processus serait à rapprocher du fait que la distribution vibrationnelle de l'état $N_2^+(C^2\Sigma_u^+)$ présente des écarts croissants à une distribution de type F.C. quand la vitesse de collision diminue [99].

2- *Distribution vibrationnelle des états électroniques*

Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, la distribution vibrationnelle obtenue pour l'état électronique $N_2(B^3\Pi g)$ à 1keV (fig.35) est en accord avec celle prévue par le principe de Franck Condon. La modification de cette distribution quand l'angle de diffusion augmente est faible dans le domaine expérimental exploré ici (fig.36). On peut en conclure que l'interaction qui induit cette transition électronique dépend peu de la distance internucléaire du diatome r.
La distribution vibrationnelle de l'état électronique $CO(a^3\Pi)$ produit par collision He^+-CO à 1 keV diffère sensiblement de celle prévue par le principe de Franck Condon (fig.55).
S'appuyant sur le fait que les molécules N_2 et CO sont isoélectroniques (en particulier des états $N_2(B^3\Pi_g)$ et $CO(a^3\Pi)$ ont la même configuration électronique) et sur la similarité des résultats obtenus dans l'étude des deux systèmes collisionnels He^+-N_2 et He^+-CO (article I et III), il est légitime de supposer que l'interaction responsable de ces transitions électroniques est la même dans les deux cas.

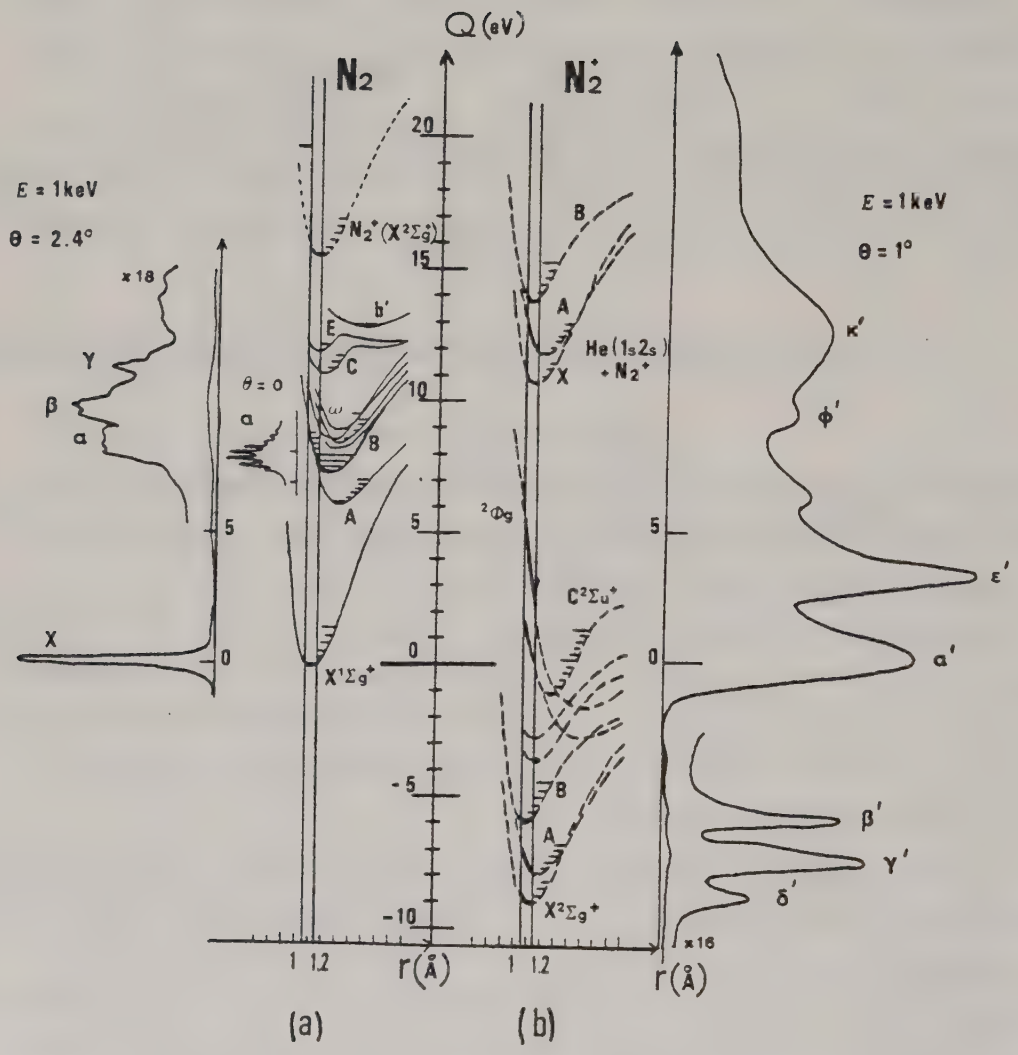

Q (eV)
N2
N2+
E = 1keV
θ = 2.4°
x18
γ
β
α
X
θ = 0
a
N2+(X2Σg)
b'
E
C
ω
B
A
X1Σg+
2Φg
B
A
X
He(1s2s) + N2+
C2Σu+
B
A
X2Σg+
E = 1keV
θ = 1°
κ'
φ'
ε'
α'
β'
γ'
δ'
x16
20
15
10
5
0
-5
-10
1 1.2
r(Å)
(a)
(b)

Fig. 56

La spécificité de la collision He^+-CO réside alors dans le caractère hétéro-nucléaire de la molécule CO qui possède un moment dipolaire permanent. Cette différence de polarité entre CO et N_2 permet de rendre compte du fait que la section totale d'excitation vibrationnelle de l'état électronique fondamental $v=0 \rightarrow v=1$ dans la collision Li^+-CO ($6.10^{-17} cm^2$) est supérieure de plus d'un ordre de grandeur à la section totale correspondante dans la collision Li^+-N_2($2.10^{-18} cm^2$) à 1 keV [19] (chapitre I,II.C.1).
On peut alors interpréter l'écart à une distribution de type F.C. de la distribution vibrationnelle de l'état CO ($a^3\Pi$) par le mécanisme en deux étapes suivant:
(i) une interaction électronique à longue portée de type ion-dipôle provoque une faible excitation vibrationnelle $v=0 \rightarrow v=1$ de la molécule CO dans l'état électronique fondamental.
(ii) A plus courte distance R, une transition verticale à partir de l'état électronique fondamental résultant de la superposition des niveaux v=0 et v=1, peuple l'état électronique excité $a^3\Pi$.

B- *ENVELOPPES DES DISTRIBUTIONS VIBRATIONNELLES DES ETATS ELECTRONIQUES EXCITES*

L'examen des spectres de perte d'énergie des ions He^+ (fig.56) met en évidence que dès que l'on s'écarte de $\theta=0$, on observe l'excitation directe de plusieurs états électroniques de la molécule cible. Le recouvrement partiel des pics correspondant, venant s'ajouter à la détérioration de la résolution en énergie quand l'angle de diffusion augmente, limite actuellement le domaine angulaire pour lequel la distribution vibrationnelle des états électroniques excités peut être résolue à $\theta<1.5°$ pour une énergie de collision E=1keV. On accède seulement dans ce cas, comme dans celui des mesures de temps de vol, à l'enveloppe de la distribution vibronique des états excités. Cependant l'analyse des spectres

de perte d'énergie des ions He^+ et des neutres He montre que :

(i) les pertes d'énergie identifiées sans ambiguité correspondent en général aux écarts en énergie des niveaux électroniques de la molécule évalués dans la région de Franck-Condon c'est à dire en faisant l'hypothèse de transitions verticales à partir de l'état électronique fondamental BC(x,v=0) de la molécule (fig.56),

(ii) l'excitation d'un état lié de la molécule, dont la distance d'équilibre r_e^* est voisine de celle de l'état électronique fondamental r_e (par exemple les états O_2 ($a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$), O_2^+ ($C^4\Sigma_u^-$) (fig.40), NO^+ ($C^3\Pi$) donne, dans les spectres de perte d'énergie, un pic dont la largeur à mi-hauteur est égale à celle du pic élastique; par contre, l'excitation d'un état répulsif dans la région de F.C., ou celle d'un état dissociatif donne lieu à un pic large. En particulier il est remarquable que les seuls pics dont la position en énergie diffère légérement de celle prévue en faisant l'hypothèse de transitions verticales sont relatifs à l'excitation d'états très répulsifs dans la région de F.C.; c'est le cas par exemple de l'état $H_2^{+*}(2p\sigma)$ peuplé par échange de charge dans la collision $He^+ + H_2$. La validité des transitions électroniques verticales étant établie pour la quasi totalité des processus identifiés sans ambiguité, nous l'avons admise dans la suite. En particulier, lorsque l'étude des réactions d'échange de charge dans les collisions He^+-CO, NO met en évidence l'excitation d'états des ions moléculaires CO^{+*} ou NO^{+*} non identifiés dans la littérature, nous considérons que cette mesure permet de déterminer la position en énergie de l'état de l'ion moléculaire dans la région de Franck Condon.

VII - EXCITATION ELECTRONIQUE DANS LES COLLISIONS $He^{(+)}$-N_2, O_2, CO, NO

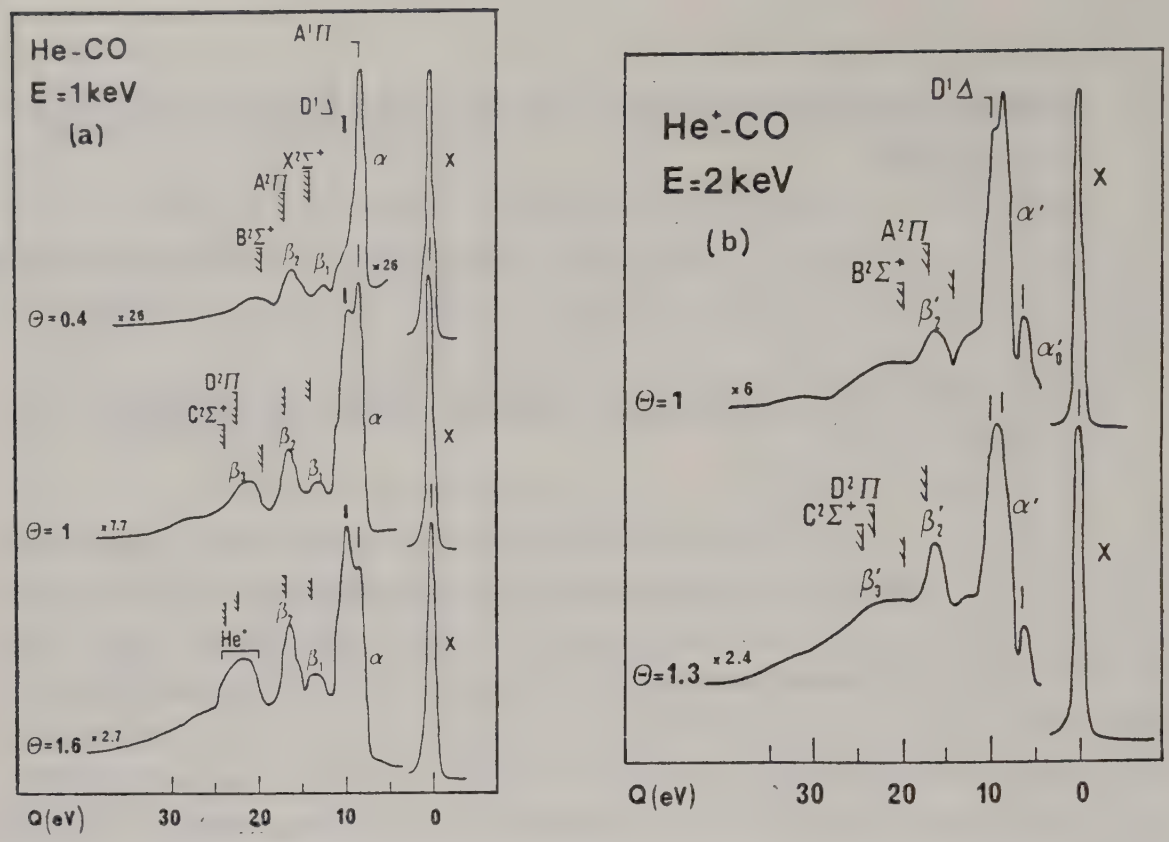
Nous nous limitons ici à deux aspects des résultats concernant les collisions $He^{(+)}$-N_2, O_2, CO, NO.

A- *COMPARAISON DES SYSTEMES NEUTRES He-CO, NO ET IONIQUES He^+-CO, NO, N_2, O_2*

La construction du diagramme d'états qualitatif quasi diatomique pour les systèmes He^+-BC (fig.42) s'appuie d'une part sur la promotion de l'orbitale moléculaire la plus externe provoquée par l'interaction d'échange entre les partenaires de la collision, d'autre part sur l'existence de la lacune interne $1s_{He}$. Nous envisageons ici la généralisation aux collisions $He^{(+)}$-BC des mécanismes de transition électronique de type diabatique I et diabatique II discutés au paragraphe IV.

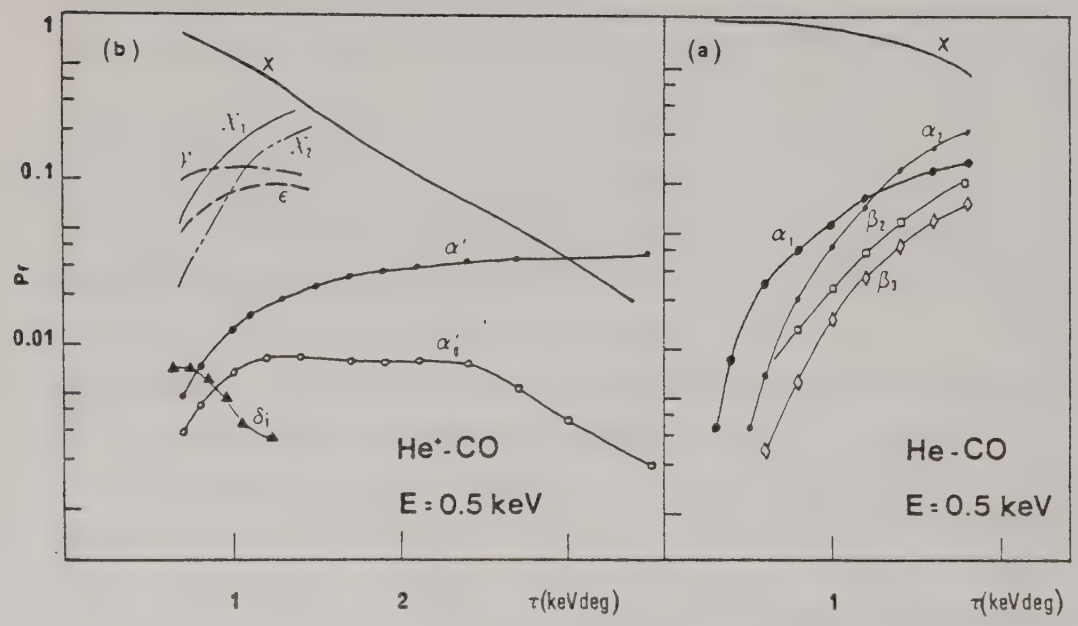
La comparaison des spectres de perte d'énergie pour l'excitation directe des molécules CO et NO par impact de neutres He puis d'ions He^+ ne permet pas de tirer de conclusion immédiate quant à l'existence de deux mécanismes d'excitation distincts (fig.57). En effet, la forte sélectivité qui caractérise les transitions électroniques de type DI pour les systèmes He-He, H-He, He^+-H_2 pour lesquels les diagrammes d'orbitales moléculaires sont particulièrement simples, disparaît quand on étudie des systèmes plus complexes.

C'est de la mesure des probabilités d'excitation des différents états identifiés que l'on peut extraire des informations significatives. La comparaison des figures 58a et 58b montre que, à E=500eV, la probabilité d'excitation des voies d'échange de charge $He+CO^{+**}(NO^{+**})$ (γ,ε) qui diffèrent par deux électrons de la voie d'entrée atteint un maximum pour de faibles valeurs de l'angle réduit $\tau(\tau < 1keV\ deg.)$, alors que la probabilité



Excitation directe dans les collisions He-CO(a) et He^+-CO(b) (pour l'identification des états excités voir article III)

Fig.57



Probabilités relatives d'excitation électronique dans les collisions He-CO(a) et He^+-CO(b)

Fig.58

d'excitation des voies directes (α_i, β_i) et des voies d'échange (α'_i, χ_i) tend vers un maximum pour des valeurs de τ plus élevées, correspondant à des collisions plus violentes.

Nous interprêtons ce comportement différent comme dû à l'existence des deux mécanismes de transition électronique distincts: le mécanisme de type diabatique II est éfficace dans le régime des collisions douces alors qu'il est nécessaire d'atteindre de plus petits paramètres d'impact pour observer les transitions de type diabatique I.

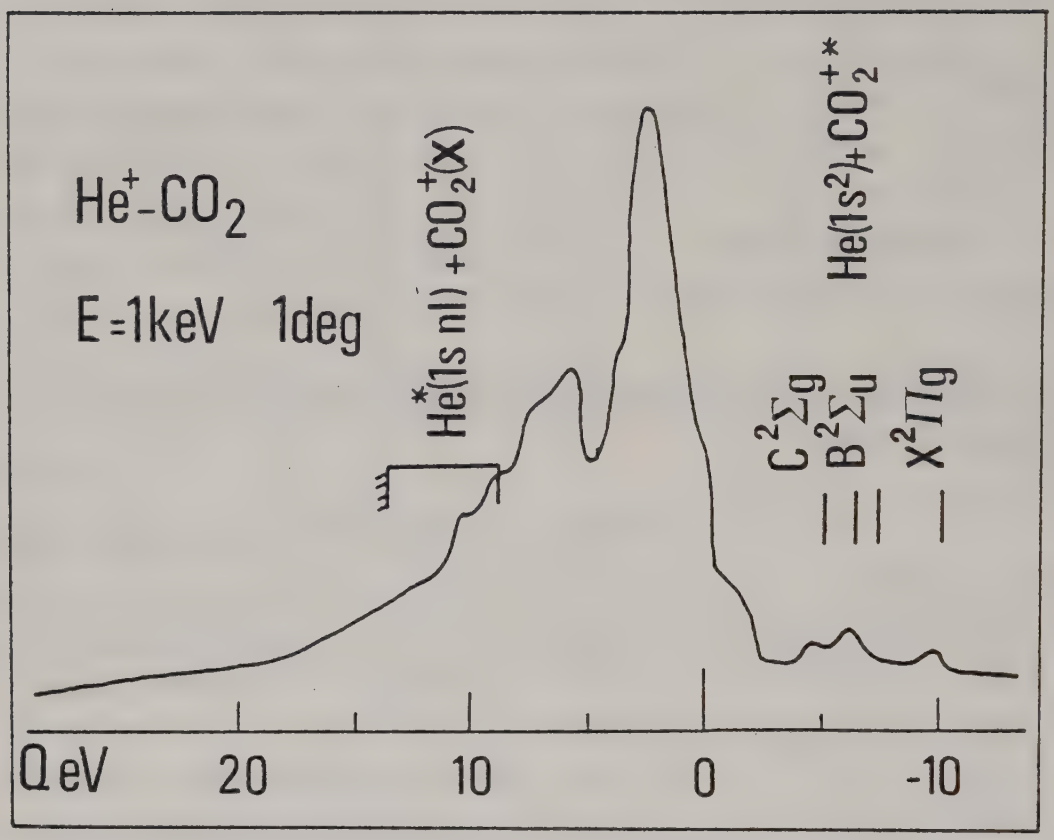
B- *SPECTROSCOPIE DES IONS MOLECULAIRES-MISE EN EVIDENCE DE NOUVEAUX ETATS*

L'étude des réactions d'échange de charge a permis la mise en évidence de certains états excités des ions moléculaires, en particulier de CO^+ et NO^+ qui n'ont pas été identifiés par d'autres méthodes de spectroscopie, et celà pour différentes raisons.

(i) Ces états BC^{+*} sont produits par des réactions de capture électronique endothermiques, qui sont dominantes dans les spectres de perte d'énergie : $He^+ + BC(X) \longrightarrow He(1s^2) + BC^{+*}$ $\Delta E > 0$. Les états ainsi peuplés sont des états très excités de l'ion moléculaire qui se situent à plus de 24.6eV au-dessus de l'état électronique fondamental de la molécule neutre. Si des expériences de photoionisation utilisant le rayonnement synchrotron [100] permettent actuellement de sonder de telles régions énergétiques celles-ci sont pendant longtemps restées en dehors du domaine accessible à la spectroscopie optique : en effet les photons les plus énergétiques provenaient des raies de l'hélium.

(ii) la plupart de ces états sont dissociatifs.

(iii) enfin, étant peuplés par une transition électronique de type DII, ils différent par deux électrons de l'état électronique fondamental de la molécule neutre. De ce fait, la probabilité de les exciter par impact de photon et d'électron est relativement faible.



Echange de charge dans les collisions He^+CO_2(LCAM)

Fig.59

La position en énergie de ces états, dans la région de Franck-Condon est discutée dans l'article III. Pour certains d'entre eux (NO^{+*}), en utilisant des résultats théoriques de calcul d'états diexcités de NO[101] et le théorème de Koopmann, nous proposons une configuration électronique précise.

C-CONCLUSION

Par les caractères communs qui se dégagent de l'étude des collisions He^+, He- N_2, O_2, CO, NO, ces expériences utilisant les mesures de pertes d'énergie des projectiles diffusés ont permis de généraliser aux systèmes triatomiques plus complexes le rôle des trois mécanismes d'excitation électronique distincts discutés dans les paragraphes III et IV : une transition directe peuple les voies d'échange de charge exothermiques; des transitions à deux électrons corrélés (mécanisme de type diabatique II) sont efficaces dans le régime de collisions "douces" (τ<1keV deg.) et conduisent en particulier au peuplement des voies $He(1s^2)+BC^{+*}$; pour des collisions plus violentes (τ>2keV deg.) des transitions électroniques sont favorisées lors du croisement d'une orbitale moléculaire promue avec des orbitales de Rydberg initialement vides (mécanisme de type diabatique I). Il est remarquable que dans ce cas, la construction des diagrammes d'orbitales moléculaires schématiques met en évidence que certaines transitions électroniques sont favorisées pour des conformations particulières du triatome, comme c'est le cas pour les systèmes simples $He^{(+)}$-H_2 (§ IV).
L'examen d'un spectre de perte d'énergie associé à la réaction d'échange de charge : $He^+ + CO_2 \longrightarrow He + CO_2^+$ mettant en jeu une *cible moléculaire triatomique* (fig.59) suggère l'extension des mécanismes de transition électronique à des systèmes polyatomiques.
La mise en évidence de nouveaux états d'ions moléculaires excités (CO^+ ,NO^+) confère à ces expériences un intérêt spectroscopique. Dans le même temps, cette étude explore les limites de la technique utilisée en ce qui concerne l'identification de toutes les voies excitées dans les collisions mettant en jeu des systèmes relativement complexes.

ARTICLE I

EXCITATION ELECTRONIQUE DANS LES COLLISIONS He^+-N_2,O_2

AUX ENERGIES MOYENNES

PHYSICAL REVIEW A VOLUME 24, NUMBER 5 NOVEMBER 1981

Collision spectroscopy of ion-diatom systems: He^+-N_2 and -O_2 at medium energies

D. Dowek, D. Dhuicq, J. Pommier, Vu Ngoc Tuan, V. Sidis,* and M. Barat
Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Bâiment 351, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France
(Received 23 January 1981)

Energy-loss measurements of direct-excitation and electron-capture processes are performed for the He^+-N_2, -O_2 collisional systems in the 0.2–4-keV energy range and in the 0°–3° angular range. Pure vibrational excitation and vibrational excitation in excited electronic states are studied using a high-resolution spectrometer (100 meV). Pure vibrational excitation is always found to be a weak process. The analysis of vibrational distributions in excited states strongly supports an interpretation in terms of the Franck-Condon principle. Relative probabilities as functions of energy and angle are reported for the identified excitation and electron-capture processes. The results show the importance of electron-capture processes among which quasiresonant and endothermic processes dominate exothermic processes. The striking resemblance of the present data with those available on the He^+–rare-gas systems conveys a similar quasimolecular interpretation of the collision mechanisms.

I. INTRODUCTION

The understanding of collision processes involving two atomic partners, in the medium-energy range, has considerably evolved during the past two decades. The harmonious development of both experiment and theory has enabled the field of collision spectroscopy[1] to reach maturity. On the experimental side, collision spectroscopy has consisted of measuring doubly differential cross sections (in collision energy and scattering angle) using the energy-loss technique. These data were complemented by information provided by independent total cross-section measurements of charge exchange, emission of radiation, and ejection of electrons. On the theoretical side the building up of the quasimolecular model has provided the key step of a comprehensive understanding of the collision mechanisms. These mechanisms could subsequently be investigated quantitatively owing to the rapid progress of computational technology. In contrast, the situation looks very different for ion-(atom)-molecule collisions. Indeed, the largest variety of processes (i.e., rotational, vibrational, and electronic excitation) requires a higher resolution to reach unambiguous assignments of the structures in the energy-loss spectra. Furthermore, the extension of a quasimolecular theoretical approach requires *a priori*, for the simplest atom-diatom collision, consideration of a dynamical treatment involving several triatomic energy surfaces. Except for a few attempts dealing with ion-pair formation, for which some success has been obtained with simple models,[2] the theoretical treatment of ion-molecule collisions in the moderate-energy range has remained in its infancy.

Except when stated otherwise, we will be considering atom-diatom collisions in the keV energy range (i.e., collision velocities in the range $0.01\ \text{a.u.} \lesssim v \lesssim 0.5\ \text{a.u.}$). Within this energy range one might expect that all degrees of freedom of the three nuclei do not have the same importance. It is therefore worthwhile to compare the collision time T_c with the characteristic times associated with the rotation T_r and vibration T_v of the diatomic target molecule. In the considered velocity range typical collision times range between 10^{-14} and 10^{-16} s. These figures compared with the characteristic rotation time of N_2 or O_2 ($T_r \approx 10^{-11}$ s) suggest that the molecule does not rotate *during* the collision time. On the other hand, the characteristic vibration time of N_2 or O_2 ($T_v \approx 10^{-14}$ s) may be of the same order of magnitude as the collision time. Vibration of the molecule during the collision time will then have to be considered for each system investigated.

Let us first consider pure vibrational excitation of the molecular electronic ground state. This process has been extensively investigated, as a function of scattering angle, at lower energies (few $\text{eV} \lesssim E \lesssim$ few tens of eV)[3] than considered herein. These studies have demonstrated that pure vibrational excitation occurs with a high probability at such energies, for example, the $v = 0 \rightarrow 1$ transition probability reaches 50% in the H^+-H_2 collision at $E = 10$ eV c.m. However, no such studies have been reported on the He^+-N_2, -O_2 systems of present interest. In the medium-energy range, resolved energy-loss spectra (ELS) for pure vibrational excitation of the ground state has only been reported for *forward* scattering.[4] These measurements have enabled the determination of total cross sections σ_{ov} for pure vibrational excitation. Typical values of the σ_{0_1} cross section lie within the range 10^{-17} to 10^{-16} cm^2.[4(b),4(c)] As a common feature of these data all σ_{0_1} cross sections reach a flat maximum for $T_c \approx T_v$. Unfortunately, this kind of measurement does not provide the *relative probability* of pure vibrational

excitation with respect to elastic scattering, since the primary beam overlaps the elastically scattered beam.

Another aspect of the investigation of the ground-state rovibrational excitation is provided by energy-loss measurements as a *function of scattering angle*.[5] In view of the limited energy resolution of the previous experiments only the mean energy loss [also called most probable energy loss (MPEL)] of the quasielastic peak (average of elastic scattering and rovibrational excitation) could be investigated. The MPEL is found to increase as a function of the reduced scattering angle $\tau = E\theta$ from a lower limit referred to as "elastic scattering" to an upper limit called "binary scattering". A number of these experiments were triggered by the classical analysis of the collision in terms of the scattering by the whole molecule (elastic scattering) or by one of the atoms constituting the molecule (binary model).[6] These concepts have later been refined[7] in order to account for the transition between these two limits as a function of τ. From the available data on the presently investigated systems there is no conclusive evidence as to whether pure vibrational and/or rotational excitation is an important process. One of the purposes of the present work (Sec. III A 1) is to investigate this problem by performing high-resolution ELS.

Let us next consider electronic excitation comprising direct and electron-capture processes. One way of investigating such processes is to study the light emitted by the excited particles.[8] Although this technique is restricted to radiating states and suffers from cascade effects, it is possible to easily identify the excited states and to test whether vibrational population agrees with the Franck-Condon (FC) prediction. It was in particular concluded by Leventhal *et al.*[8(a)] that if a collision does not transfer any vibrational energy to the molecular electronic ground state the vibrational population of an electronically excited state should follow an FC model. However, as was the case for pure vibrational excitation much new information can be gained from ELS measurements. High-resolution ELS measurements in the forward direction performed by Moore and Doering[9] on a variety of ion-diatom collisions have brought forth evidence of the excitation of specific electronic states and in some favorable cases the authors were able to resolve vibrational levels. In particular, for the He^+-N_2 collision at 2.9 keV, Moore[9(b)] states that "the relative intensity of the first six vibrational components of this ($a\,^1\Pi_g$) transition agrees to within a few percent with theoretical predictions based on calculated FC factors." On the other hand, for selected *non-zero scattering angles* no vibrationally resolved spectra for electronically excited states have, to our knowledge, been reported. The available data[10] showed significant electronic excitation of the target or projectile and sometimes (as in the recent work of Gillen)[11] allowed identification of particular electronic states. However, the most striking finding of these works for a broad variety of systems is the common behavior of the MPELs as a function of τ. The MPEL curve $Q^*(\tau)$ for each electronic excitation process is always parallel to that associated with the quasielastic process $[Q^0(\tau)]$[5,12]:

$$Q^*(\tau) \simeq Q_0(\tau) + \Delta Q \,, \tag{1}$$

where ΔQ is the electronic excitation energy in the FC region (vertical transition). This finding suggests[5(c),5(d)] that *electronic excitation occurs independently of rovibrational excitation*. This idea meets with the commonly admitted separation of electronic and nuclear motions. Although the nuclear motion may be handled using classical trajectories on multidimensional potential-energy surfaces, collisions in the medium-energy range allow an additional simplification when the comparison $T_e < T_v$ and T_R holds, namely, neglect of the variations of the diatomic internuclear vector ($\vec{r}$) (sudden approximation). With this starting point, the various pieces of information reviewed above can be reconciled in the following framework.

A certain amount of translational momentum and energy is transferred to the *nuclei of the molecule* (recoil or internal energy). Since this impulsive (shake-on-type) process lasts less than T_e, the molecule still does not rotate nor vibrate. Consequently, most electronic transitions will occur for a fixed r: *vertical transitions*. When the collision is ended the wave packet representing the internal nuclear motion of the molecule merely projects onto the final vibrorotational eigenstates associated with the ground or the excited electronic state.[13] Two cases can then be distinguished:

(a) When energy transferred to the nuclei is absorbed *exclusively as recoil* the initial vibrorotational wave packet remains *unchanged* throughout the collision. Subsequently, the energy-loss spectra should not display any rovibrational structure in the quasielastic peak. In excited electronic channels projection of the initial *unperturbed* wave packet onto the actual vibrational states yields the usual FC distribution. Case (a) which can be called *extended elastic approximation*[14] should hold for very small scattering angle, especially when the impact parameter is much larger than r.

(b) When energy is also transferred to the *internal degrees of freedom* of the nuclei in the mol-

ecule the initial vibrorotational wave packet is perturbed. Here rovibrational excitation occurs in the diatom electronic ground state and the distribution of this excitation is obtained after projection of the *perturbed wave packet* onto the relevant final rovibrational eigenstates. The available data for quasielastic peaks show the envelope of this distribution centered about the MPEL. The rovibrational distribution in excited electronic states is obtained in the same way, which means that FC overlap factors should actually be calculated with the *perturbed initial rovibrational* state. Case (b) which can be called *extended pseudoelastic approximation* should hold for large scattering angle[15] especially when the impact parameter gets smaller than r. We recall that this approximation has been considered in some detail within the classical framework by Baudon[7(a)] and Sigmund[7(b),7(c)] for the case when no electronic excitation occurs.

According to the above discussion, if an electronic excitation process results from a curve-crossing mechanism, the closer in the curve crossing the larger the deviation from FC vibrorotational distribution (*stricto sensu*). It is not surprising that total cross-section measurements (which lose the information on impact parameter) may show such deviations from FC distributions.[16] On the other hand, if total cross sections for electronic excitation are very large (few to several 10^{-15} cm^2),[17] the major contributions come from impact parameters much larger than r. It can then be predicted that such a case should follow the extended elastic approximation and obey usual FC distributions.

In this paper we report detailed energy-loss measurements and excitation probabilities for the He^+-N_2, $-O_2$ collisions in the 0.2–4-keV energy range. The favorable mass ratio between the projectiles and targets allows a satisfactory resolution of various processes. Direct channels are investigated with a new spectrometer (Sec. II) intended to resolve individual vibrational levels. The additional information on electron-capture channels required to complete an overall view of the collision processes is obtained by time-of-flight (TOF) measurements. For each system (N_2, see Sec. III, O_2, see Sec. IV) the various processes are identified by their characteristic energy losses and their relative probability is then studied as a function of scattering angle. A point of the discussion (Sec V) deals with pure vibrational excitation and the relevance of the FC principle. However, the body of the interpretation treats the collision mechanisms in terms of the quasimolecular model resting on the similarities with the previously investigated He^+–rare-gas (RG) systems.[18]

II. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

The energy-loss technique is used to investigate the two main inelastic collision processes: direct excitation of the diatomic molecule M_2 (energy loss of the scattered He^+ ions) and charge-exchange processes (energy loss of the neutralized He atoms). For this purpose two different experimental setups are used.

A. Direct-excitation processes: $He^+(1s^2S) + M_2(X) \rightarrow He^+(1s^2S) + M_2^*$

The experimental setup is shown in Fig. 1. The ion beam extracted from a discharge ion source (discharge current $I_d \simeq 100$ mA, anode voltage $V_a \simeq 90$ V) is focused, mass analyzed by a Wien filter, and decelerated before entering a double hemispherical electrostatic energy selector. The mean radius of the selector is $r = 50$ mm and the slit widths are, respectively, $f_2 = 0.4$, $f_3 = 0.4$, $S_4^{(hole)}\phi$

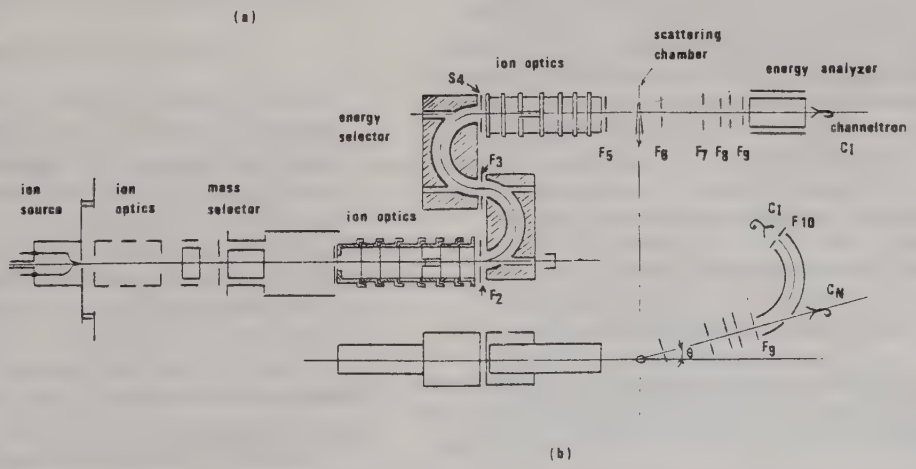


FIG. 1. Schematic description of the spectrometer used for ion scattering analysis, (a) side view, (b) top view.

= 2.5 mm. When the ions travel across the selector with energy $\epsilon = 20$ eV, a typical resolution of $\Delta E \simeq 80$ meV is obtained. A system of electrostatic lenses is then used to accelerate the He^+ ions up to the collision energy E_0 (laboratory frame) just before the collision chamber which is filled with the target gas at room temperature. In the present apparatus the collision energy can be varied from 50 eV up to 1 keV. The ions scattered at a given angle θ (laboratory frame) are selected by two slits F_6 and F_8 having a width of 0.6 and 0.4 mm, respectively. The angular spread of the scattered beam is $\Delta\theta \simeq 0.3°$.

The ions are then decelerated again before entering a 127° cylindrical electrostatic analyzer: The deceleration voltage is adjusted to get the required energy resolution which is just limited by the incident ion beam energy spread. The energy-loss spectrum is obtained by using an additional variable voltage superimposed on the deceleration voltage. The ions are detected by a channel multiplier. The counts are stored in a multichannel analyzer monitored by a microprocessor. Two types of energy-loss spectra (ELS) have been obtained and are as follows.

(i) "Low"-resolution ELS: The scattered ions are decelerated down to $E = 50$ eV (100 eV); the corresponding energy resolution attained for the analysis, $\Delta E = 0.2$ eV ($\Delta E = 0.4$ eV) is generally sufficient to resolve the *electronically* excited states of the molecule.

(ii) "High"-resolution ELS: The He^+ scattered ions can also be decelerated down to $E = 20$ eV, which improves the energy resolution at $E = 50$ eV (100 eV) by a factor of 2.5 (5), enabling the resolution of the *vibrational* levels of the M_2 molecule to be achieved.

The total intensity of neutral He produced by charge exchange is measured with an additional channel multiplier. Such measurements enable the determination of the relative probability of charge exchange $P_e(\theta) = N(\theta)/[N(\theta) + I(\theta)]$. This is achieved by measuring the total number of scattered particles $(N + I)$ with the analyzer voltage off and the number of neutrals (N) with the analyzer voltage on. These calibration experiments have to be run without decelerating the scattered ions after the collision in order to preserve the ions-to-neutrals ratio produced by the collision.

B. Charge-exchange processes:

$$He^+(1s^2S) + M_2(X) \rightarrow He(1s^2\,{}^1S) + M_2^{+*}$$
$$\text{or } He^+(1s^2S) + M_2(X) \rightarrow He^*(1s,n1) + M_2^+$$

The corresponding measurements are performed using the time of flight (TOF) technique. Since the experimental setup has been described previously,[19] only a few typical working conditions will be given. The flight length can be varied from 1.25 to 7.50 m depending upon the collision energy. The best energy resolution ($\Delta E \simeq 0.3$ eV) is limited by the ion source energy spread. Although this energy spread remains too large to resolve the individual vibrational levels of M_2^{+*}, it enables the identification of a number of electronic states and the determination of the envelope of their vibrational distribution. The (He^+-He) system is used as a reference for the ELS measurements. The energy position of the He peak corresponding to the resonant-charge-exchange process determines the $Q = 0$ eV energy-loss origin of the spectra. The FWHM (full width at half maximum) of the He peak measures the energy resolution.

C. Cross sections

In analogy with ion-atom collisions, some $\sigma(\theta)$ differential cross sections (DCS) are conveniently presented in terms of the reduced cross section: $\rho(\tau) = \sigma(\theta)\theta \sin\theta$ as a function of the reduced angle $\tau = E_0\theta$. The $\rho(\tau)$ plot turned out to be useful in previous ion-molecule studies.[5(d)] For a particular process i the reduced DCS ρ_i and/or the relative excitation probability P_i are obtained by measuring the relative areas under the peaks in the ELS, and are calibrated by using the previously measured $P_e(\theta)$.

III. He^+-N_2 COLLISIONS

A. Energy-loss spectra—Direct excitation

Two types of excitation processes of the molecule have been investigated, namely: (i) the vibrational excitation of the ground state

$$He^+(1s^2S) + N_2(X\,{}^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow He^+(1s^2S) + N_2(X\,{}^1\Sigma_g^+, v'),$$

and (ii) the electronic excitations of N_2:

$$He^+(1s^2S) + N_2(X\,{}^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow He^+(1s^2S) + N_2^*(v').$$

1. Vibrational excitation of the ground state

Figure 2 shows a typical high-resolution ELS exhibiting eight vibrational levels of $N_2(X\,{}^1\Sigma_g^+)$. The relative intensity of the vibrational states has been investigated as a function of both the reduced angle τ and the collision energy E. At small scattering angles the angular spread of the incident beam prevents an unambiguous determination of the $v = 0$ elastic peak intensity. The results of these measurements, summarized in Table I, show the *decrease of vibrational excitation* with increasing energy. Furthermore, the present data show that $N_2(X\,{}^1\Sigma_g^+)$ vibrational excitation remains quite small ($\leq 10\%$ for $E_0 \geq 200$ eV) in the explored τ range.

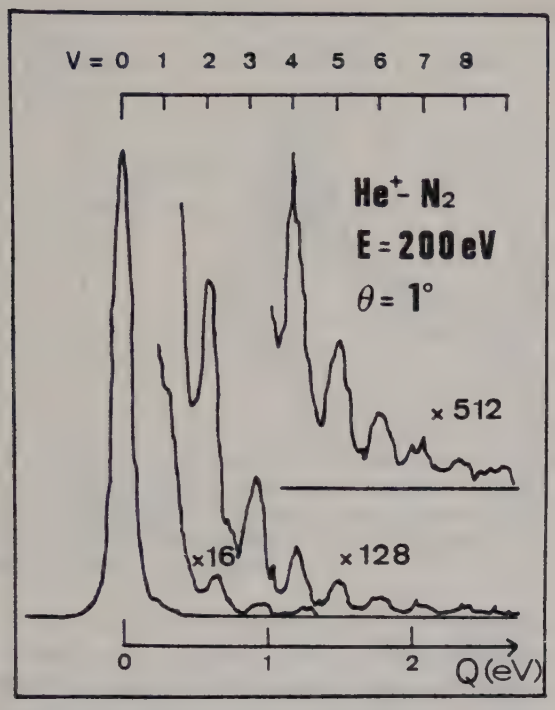


FIG. 2. ELS of scattered He^+ from He^+-N_2 collision showing weak excitation of the resolved vibrational levels of the N_2 ground state.

This finding is most significant as it implies the validity of the Franck-Condon principle when studying electronic excitation in this system for $E \geq 200$ eV.

2. *Electronic excitation of N_2*

Figure 3 shows some typical ELS exhibiting electronic excitation of N_2. The proposed identification of the structure in the spectra is obtained using the energy curves of Fig. 4(a) in the Franck-Condon region,

X:	$Q = 0$ eV elastic scattering.	
α:	$7.8 \leq Q \leq 8$ eV,	$B\,^3\Pi_g (v = 2, 3)$
β:	$8.5 \leq Q \leq 10.5$ eV,	A group of electronic states may contribute to this structure—$a\,^1\Pi_g$, $B'^3\Sigma_u^-$, $a'^1\Sigma_u^-$, $w^1\Delta_u$.
γ:	$Q \simeq 11.1$ eV,	$C\,^3\Pi_u (v = 0, 1)$
δ:	$Q \simeq 12$ eV,	$E\,^3\Sigma_g^+$
ϵ:	$Q \simeq 13.2$ eV,	$b\,^1\Pi_u$ (see Refs. 22–24)
ϕ:	$Q \simeq 14$eV,	$b'^1\Sigma_u^+$ (see Refs. 22–24)
χ:	$15.6 \leq Q \leq 27$ eV.	

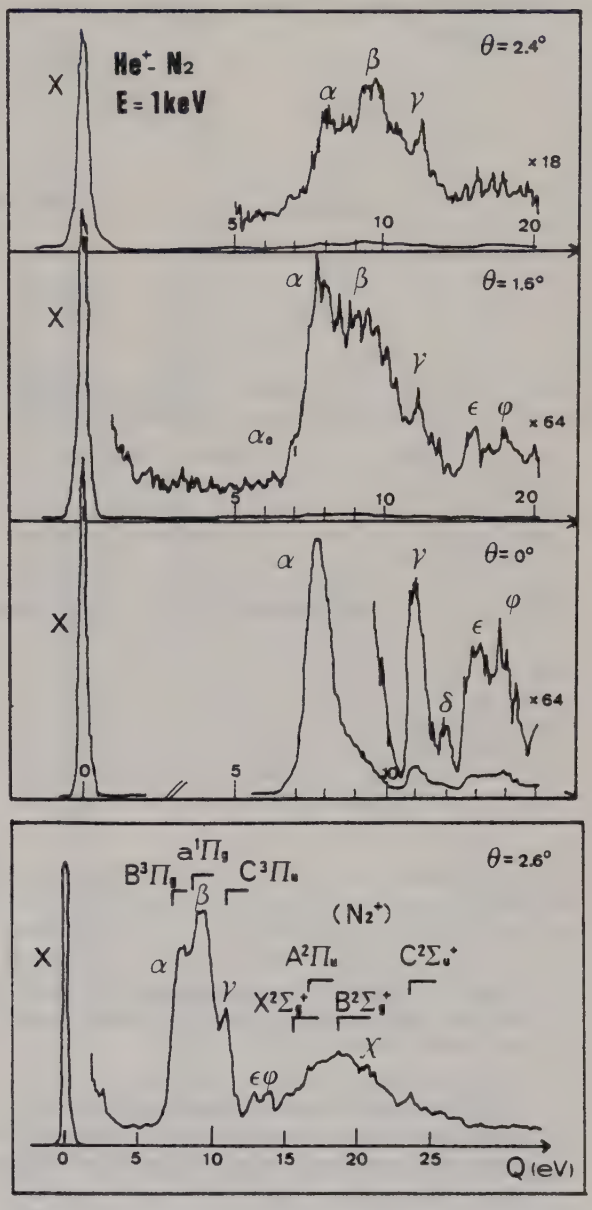


FIG. 3. Low-resolution ELS of scattered He^+ from He^+-N_2 collision. The peaks labeled $X, \alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \phi, \chi$ refer to elastic scattering (X) and excitation of electronic states of N_2. (See text and Table II for molecular state identification.)

In the Franck-Condon region, the $N_2(A\,^3\Sigma_u^+)$ and $N_2(B\,^3\Pi_g)$ states may contribute to peak α. The excitation of the $A\,^3\Sigma_u^+$ state should lead to a maximum at $Q \simeq 7.5$ eV. To remove this ambiguity, a high-resolution spectrum has been studied at small angle. In this spectrum, Fig. 5, the resolved vibrational structure of peak α is unambiguously identified as the vibrational distribution of the $B\,^3\Pi_g$ ($v = 0, 1, \ldots, 7$) state. The shoulder α_0 on the side of peak α at large angles (Fig. 3) might

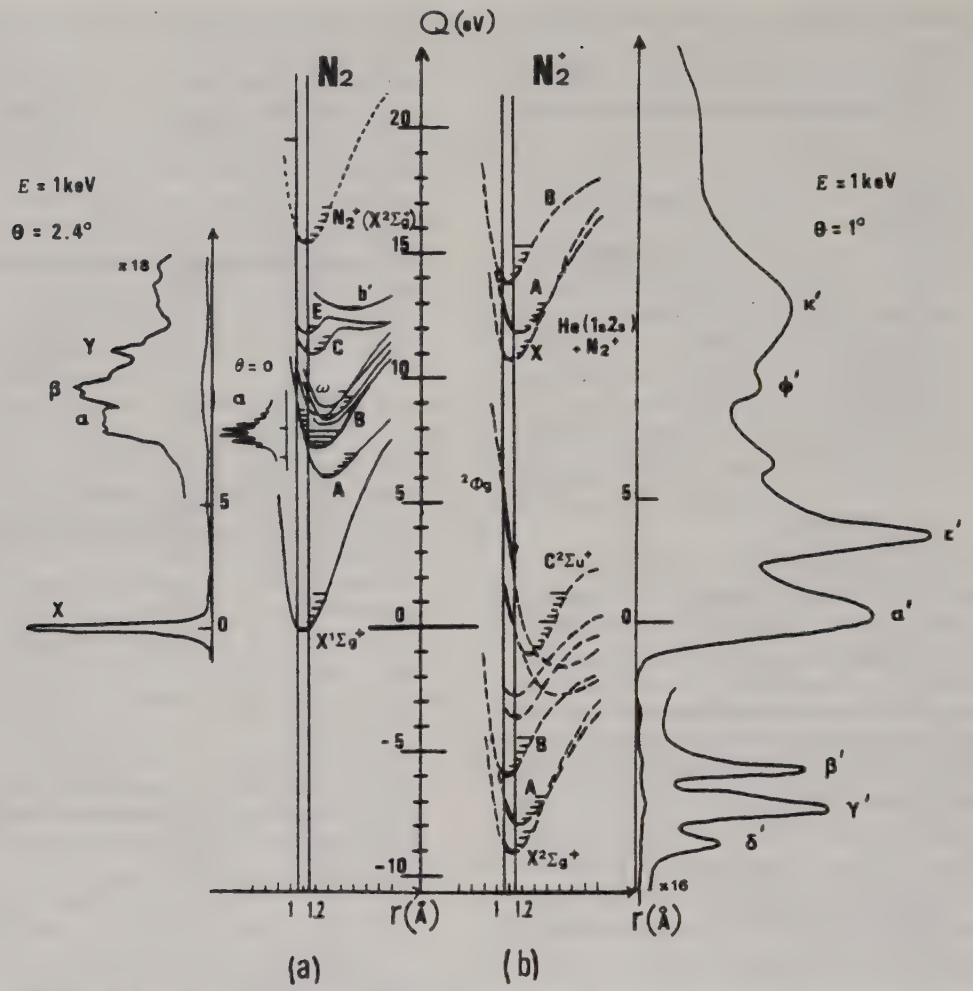


FIG. 4. Potential-energy curves for (a) N_2 (Ref. 20) and (b) N_2^+ (Refs. 20 and 21) are displayed in the Franck-Condon region, together with typical ELS for direct and exchange processes. The origin of the energy scale corresponds to the incident channel $[He^+(1s)+N_2(X)]$.

be attributed to a weak excitation of $N_2 A\,^3\Sigma_u^+$. It should be stressed that the good agreement between the measured relative intensities of the vibrational levels of the $B\,^3\Pi_g$ state with those predicted from Franck-Condon overlap factors (Fig. 5) is another argument (see Sec. V) in favor of the applicability of "FC vertical transitions".

Figure 3 shows that the main structures of the

TABLE I. Relative probabilities $P_0 = P_v / \sum_{v=0}^{v=5} P_v$ of vibrational excitation of the N_2 ground state for various collision energies. For 500-eV energy the $v=0$ level could not be completely separated from the incident beam therefore, only the relative intensity $P_v/(P_{v=1})$ is given.

E	100 eV		200 eV		500 eV	
θ (deg)	1	2	1	2	0.2	0.6
v	P_0	P_0	P_0	P_0	P_1	P_1
0	0.91	0.84	0.96	0.88		
1	6×10^{-2}	0.11	2.4×10^{-2}	9×10^{-2}	1	1
2	1.4×10^{-2}	2.7×10^{-2}	5.4×10^{-3}	1.6×10^{-2}	0.14	0.17
3	7×10^{-3}	1.8×10^{-2}	3×10^{-3}	7×10^{-3}	0.05	0.07
4	3×10^{-3}		1.3×10^{-3}	4.7×10^{-3}	0.02	0.03
5			5×10^{-4}	3×10^{-3}	0.01	0.02

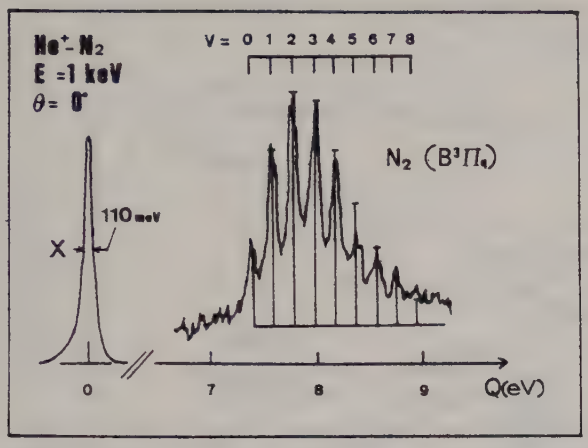


FIG. 5. High-resolution ELS of scattered He^+ at small angle. The vibrational excitation of the $N_2(B\,^3\Pi_g)$ state is compared with the predicted Franck-Condon distribution (vertical bars): The two distributions are normalized for the $v=2$ level.

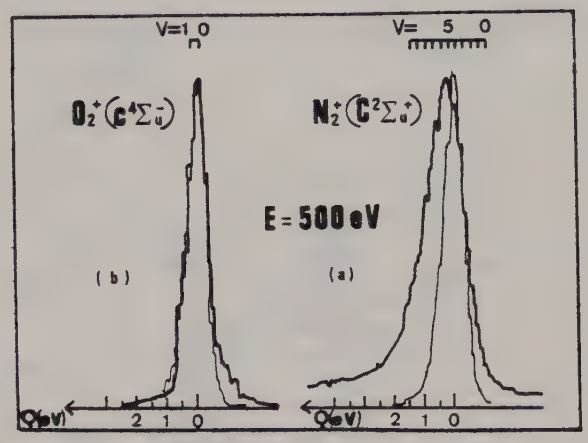


FIG. 6. ELS of scattered neutral He from He^+-N_2 collision (a) and He^+-O_2 collision (b) at small reduced angle τ. The single peak observed corresponds to near-resonant electron-capture process. The profile of the quasiresonant charge-exchange-process peak (α) for both systems is compared to the profile of the resonant charge-exchange-process peak for He^+-He system under the same (E,θ) conditions (light line). Peak α' relative to the He^+-N_2 collision (thick line) is much broader than the reference peak showing the excitation of several vibrational levels of $N_2^+(C\,^2\Sigma_u^+)$ state. In contrast, peak α' relative to the He^+-O_2 collision is nearly identical to the reference peak exhibiting the excitation of only one or two vibrational levels of $O_2^+(C\,^4\Sigma_u^-)$ state.

spectra correspond to processes X, α, β, γ, and χ. Peak $\alpha(B\,^3\Pi_g$ state) is the dominant direct excitation process at the lowest τ values. With increasing τ, peak β shows up rapidly. The broad structure χ occurring at higher-energy losses can be ascribed to both ionization[5(c)] of the N_2 molecule [ionization potential (IP) = 15.6 eV] and excitation of Rydberg states $N_2^*(R)$.[25] Such Rydberg series converge towards the ground state $(X\,^2\Sigma_g^+)$ and excited states $(A\,^2\Pi_u,\ B\,^2\Sigma_u^+\cdots)$ of N_2^+. Inspection of the ELS for energy losses $Q \geq 40$ eV shows no structure indicating that no He^+ excitation occurs.

B. Energy-loss spectra: Electron-capture processes

At low energy $E = 200$ eV and small angles $(0 < \theta < 1°)$ a single peak α' is observed [Fig. 6(a)] at an energy loss $Q \simeq 0.3$ eV. This structure certainly corresponds to the quasiresonant charge-exchange process:

$$He^+(1s\,^2S) + N_2(X\,^1\Sigma_g^+) \rightarrow He(1s\,^2S) + N_2^+(C\,^2\Sigma_u^+,\ v_{max} = 5, 6)\,.$$

The measured $\delta E = 1.3$ eV (FWHM) of the peak is broad compared to the reference peak (i.e., resonant-charge-transfer peak of the $He^+ + He$ system: $\delta E \simeq 0.6$ eV) which demonstrates that several vibrational states are excited. Actually, the $C\,^2\Sigma_u^+$ state has been observed in ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) and photoelectron spectroscopy.[26] In these experiments excitation of the $v = 4$ to 10 levels with a maximum intensity around $v = 6$ as predicted by the FC principle is observed and is consistent with the present results.

A single dominant charge-exchange peak was found by Hodge *et al.*[10] (for 0.5 keV $\leq E \leq$ 1 keV, $0.25° \leq \theta \leq 2°$) and interpreted by these authors as due to the above near-resonant-charge-exchange process. Figure 8 actually shows that in the τ range investigated by Hodge *et al.* other charge-exchange channels are strongly populated.

The salient feature of TOF spectra (Fig. 7) is the strongly unbalanced excitation of exothermic and endothermic channels.

i. Exothermic channels ($Q \leq 0$). Although the relative intensity of the observed peaks remains very small, they are easily resolved. The following identification of the peaks in Fig. 7 is proposed:

$$\left.\begin{array}{ll} \beta': & -5.5\ \text{eV} \leq Q \leq -6\ \text{eV},\quad N_2^+(B\,^2\Sigma_u^+, v=0,1) \\ \gamma': & Q = -7.5\ \text{eV},\quad N_2^+(A\,^2\Pi_u, v=2,3) \\ \delta': & Q = -9\ \text{eV},\quad N_2^+(X\,^2\Sigma_g^+, v=0,1) \end{array}\right\} + He(1s^2\,^1\Sigma)\,.$$

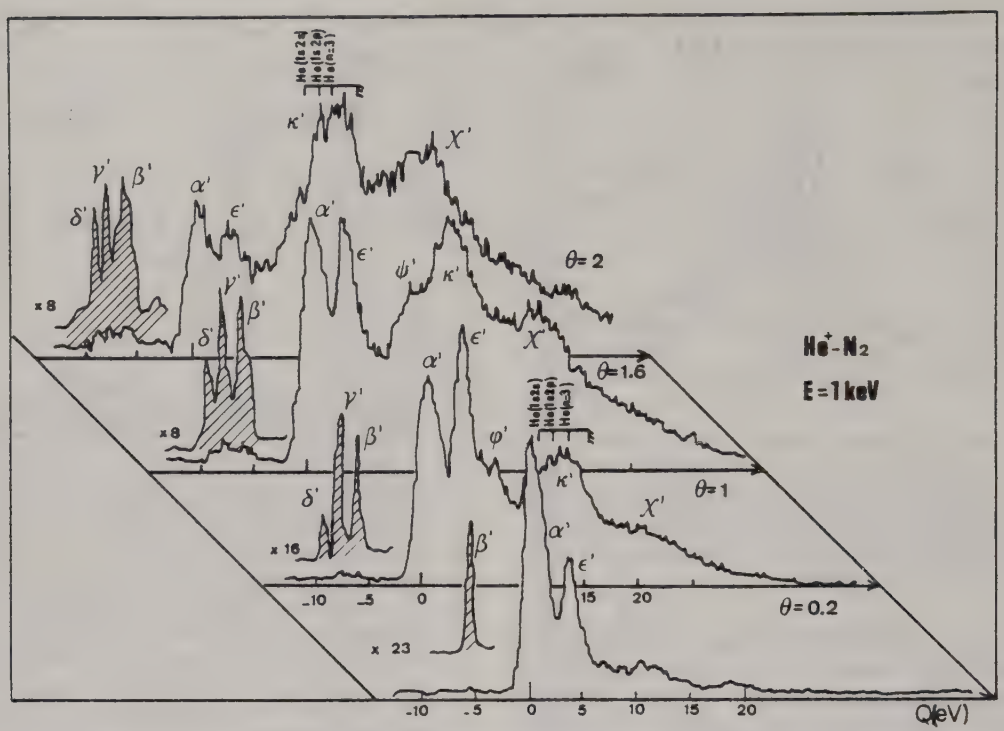


FIG. 7. ELS of scattered He from He^+-N_2 collision: The striking features are (i) when τ increases, *a number of* exothermic and endothermic channels are excited, and (ii) the ELS display a strong asymmetry—the exothermic channels are weakly excited, whereas excitation of endothermic channels (κ' and χ') become dominant when τ increases. The identification of the peaks (β', γ', δ') and ($\epsilon', \psi', \kappa', \chi'$), respectively, are given in the text.

Consistent with the Wigner spin-conservation rule, no structure is observed which corresponds to population of $N_2^+(^4\Sigma_u^+)$.

ii. Endothermic channels $Q > 0$. The excitation of these channels starts at $\tau \geq 0.3$ keV deg and contrary to the behavior of exothermic channels they increase strongly with increasing τ and E. Peak ϵ' ($Q \simeq 3.5$ eV) could not be identified using the compilation of Gilmore.[20] Referring to the *ab initio* calculations of Cartwright and Dunning[21] there are four states of N_2^+: $^2\phi_g$, $^2\Pi_g$, $^2\Delta_u$, and $^2\Sigma_u^-$ in the FC region that might be candidates for the observed energy loss. Among these states, the $^2\phi_g$ state is singled out by the FC principle and would best account for the ϵ' peak. An alternative identification of this peak is provided by the calculations of Herman *et al.*[27] that suggest the existence of a $^2\Pi_u$ state 3.3 eV above the $C\,^2\Sigma_u^+$ state. This candidate would nicely account for the ϵ' peak.

The shoulder ϕ' on the side of the ϵ' peak (around $Q \sim 6$ eV) could not be clearly identified since the corresponding energy range in the N_2^+ level diagram is crowded by several states. Furthermore the energy-level diagram of N_2^+ is not known well enough to provide the identification of the structure ψ' at $Q \simeq 8.5$ eV. However, calculations by Herman and Freed[27] show the existence of a $^2\Pi_g$ state about 8 eV above the $C\,^2\Sigma_u^+$ state that might account for peak ψ'.

The broad peak κ' at 10.5 eV $\leq Q \leq$ 15.6 eV corresponds to the electron capture into excited states of He, according to

$$\mathrm{He}^+(1s\,^2S) + \mathrm{N}_2(X\,^1\Sigma_g^+) \rightarrow \mathrm{He}(1s2l) + \mathrm{N}_2^+(X\,^2\Sigma_g^+),$$
$$10.8\ \mathrm{eV} \leq \Delta E \leq 13.7\ \mathrm{eV},$$
$$\mathrm{He}^+(1s\,^2S) + \mathrm{N}_2(X) \rightarrow \mathrm{He}(1snl) + \mathrm{N}_2^+(X),$$
$$13.7\ \mathrm{eV} \leq \Delta E \leq 15.6\ \mathrm{eV}.$$

The maximum intensity of this structure lies around 11.5 eV at $E = 1$ keV (He, $n = 2$) and around 14 eV at $E_0 = 2$ keV (He, $n = 3$ up to ionization). This identification is supported by the experiments of Gochitashvily *et al.*[28] who observed, in the 0.2-keV $\leq E \leq$ 1-keV energy range, He I lines corresponding to significant electron capture into $\mathrm{He}(3\,^{3,1}D,\ 3\,^3S,\ 4\,^{3,1}D,\ 4\,^1S)$. In the absence of knowledge of N_2^{+*} Rydberg states it is difficult to decide whether the structure κ' might contain processes of the type

$$\mathrm{He}^+(1s\,^2S) + \mathrm{N}_2(X) \rightarrow \mathrm{He}(1s^2\,^1S) + \mathrm{N}_2^{+*}(R).$$

However, this possibility should be kept in mind.

The broad peak χ' (18 eV $\leq Q \leq$ 24 eV) with a width

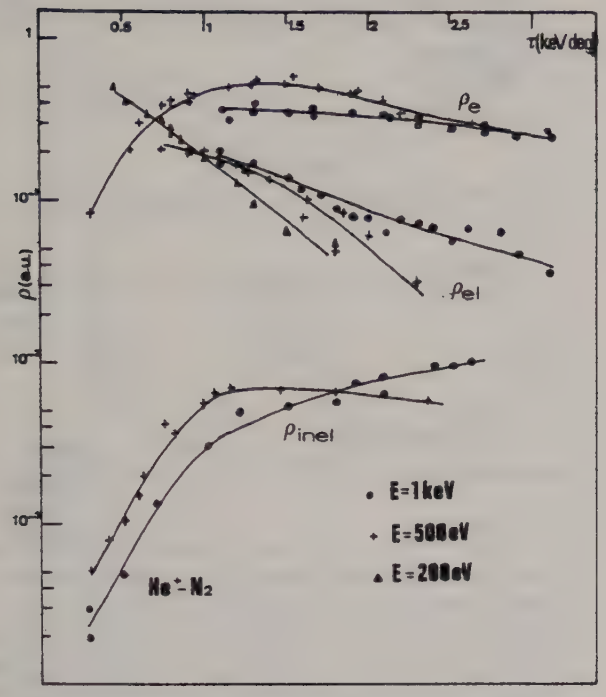


FIG. 8. Reduced differential cross sections for the He^+-N_2 collision as a function of the reduced scattering angle. The curves labeled ρ_e, ρ_{el}, and ρ_{inel} refer to charge-exchange processes, elastic scattering, and inelastic scattering corresponding to electronic excitation of N_2, respectively. The different energy sets of DCS have been adjusted for $\tau = 1$ keV deg. Charge-exchange processes are seen to be dominant.

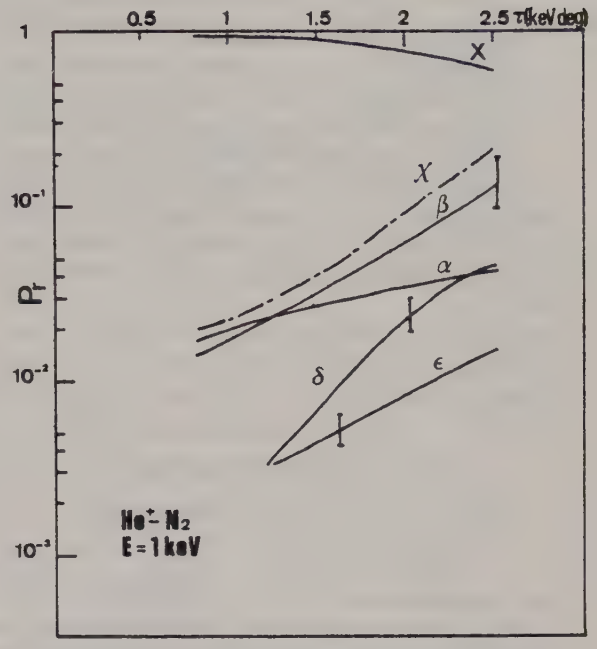


FIG. 9. Relative probabilities P_τ of direct electronic excitation of N_2 by He^+ impact, as a function of the reduced scattering angle. X refers to elastic scattering and the $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon, \chi$ curves refer to the various electronic excited N_2^* states the identification of which is given in the text.

similar to that of the κ' peak should correspond to two-electron excitation:

$$He^+(1s\,^2S) + N_2(X) \rightarrow He^*(1snl) + N_2^{+**}.$$

This peak is clearly superimposed on a tail corresponding to the transfer ionization channel

$$He^+(1s\,^2S) + N_2(X) \rightarrow He(1s^2\,^1S) + N_2^{2+} + e\,, \quad \Delta E \geq 18.1 \text{ eV}.$$

At higher energy (4 keV) a third broad peak appears around $Q \simeq 30$ eV that might correspond to autoionizing dissociative N_2^{+**} states.

C. Relative probabilities of collision processes

The relative importance of total charge exchange and total direct excitation of the N_2 molecule has been measured (Fig. 8) for $E = 200$ and 500 eV, and (1 keV). *The salient feature of the data is the dominance of charge-exchange processes.*[5(f)] Figures 9 and 10 show the relative probabilities for the population of the various channels discussed above.

The quasiresonant charge-exchange process is found to be dominant for the small τ values; the relative population of the *exothermic* channels (β', γ', δ') remains quite small over the range of τ investigated, whereas the endothermic channels (κ', χ') become dominant with increasing τ. Since the ρ_e cross section remains nearly constant the behavior of the relative excitation probabilities means that the quasiresonant channel suffers a strong absorption by the other charge-exchange channels when τ increases. Figure 11 exhibits the dependence of *relative excitation probabilities* as a function of the collision energy E_0 for various charge-exchange channels. This figure shows a strong increase with energy (*dynamic* effect) of the exothermic process β' and, to a lesser extent, of the endothermic process χ'. In contrast, the relative probability of excitation for the quasiresonant process α' and for process ϵ' slowly decrease with energy.

IV. He^+-O_2 COLLISION

A. Energy-loss spectra: Direct excitation

Vibrational excitation of the O_2 ground state has also been investigated and found very small as in the He^+-N_2 collision. Direct electronic excitation of O_2 has been measured at $E_0 = 0.5$ and 1 keV:

$$He^+(1s^2S) + O_2(X\,^3\Sigma_g^-) \rightarrow He^+(1s^2S) + O_2^*(v')\,.$$

Figure 12 shows some typical ELS, the five structures of which are identified using the compilation of Gilmore[20] and *ab initio* potential-energy curves

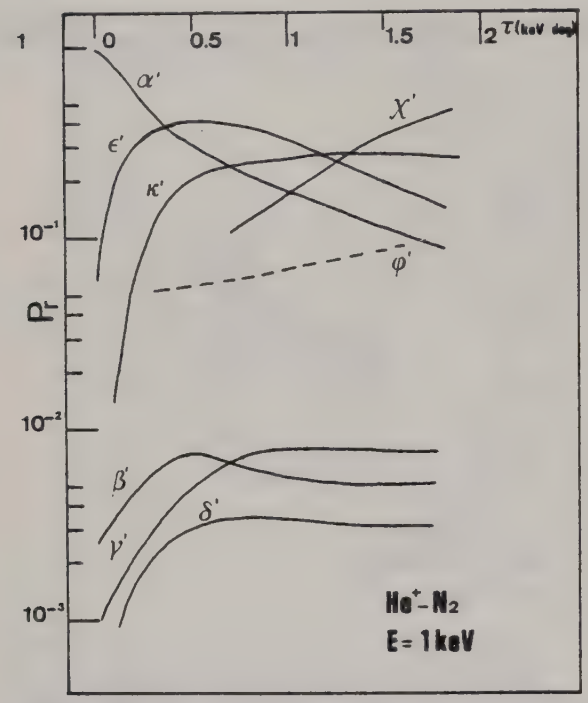


FIG. 10. Relative probabilities P_τ of charge-exchange-channel population as a function of the reduced scattering angle. The curves labeled α', $(\epsilon', \kappa', \chi')$, and $(\beta', \gamma', \delta')$ refer to quasiresonant charge-exchange process, excitation of endothermic channels, and excitation of exothermic channels, respectively. The quasiresonant electron-capture process is dominant at low τ, but the endothermic channels population (κ', χ') increases strongly with increasing τ. The exothermic channels remain weakly excited.

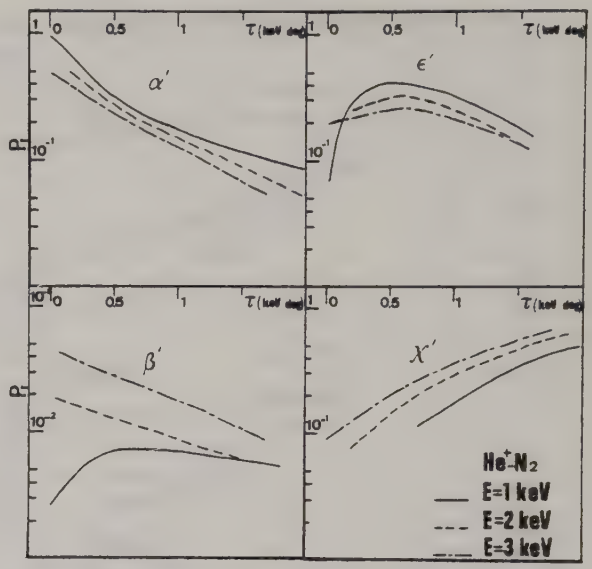


FIG. 11. Dependence with energy of the relative excitation probabilities P_τ of some typical charge-exchange channels. The salient features are (i) the strong dynamic effect for the excitation of exothermic process β', (ii) the relative decrease of the population of α' and ϵ' channels, and (iii) the increasing dominance of the endothermic processes κ' and χ' for the large-τ values.

of Saxon *et al.*[29] [Fig. 13(a)]:

X: $Q=0$ elastic scattering
α: $Q=1$ eV O_2 ($a^1\Delta_g$ $v=0$)
β: $Q=1.6$ eV O_2 ($b^1\Sigma_g^+$ $v=0$)
γ: 5.3 eV $\leq Q \leq$ 7 eV (the three $A^3\Sigma_u^+$, $C^3\Delta_u$, $C^1\Sigma_u^-$ states associated with the same electronic configuration may contribute to this peak whose maximum is located at 6 eV.)
δ: 7 eV $\leq Q \leq$ 9.5 eV (with $Q=8$ eV at the location of the peak).

Several electronic states may account for the structure δ, as seen from Fig. 13. The $B^3\Sigma_u^-$ (Schuman-Runge continuum) the $^{3,1}\Pi_g(V)$ valence states and the $^3\Pi_g(R)$ lowest Rydberg state of O_2, which has been investigated by e impact experiments.[30] The weak excitation of the higher $^3\Sigma_u^-(R)$ Rydberg state may be responsible for the shoulder observed around the 9.5-eV energy loss.

It is noteworthy that peaks α and β have nearly the same FWHM ($\delta E \simeq 0.4$ eV) as the elastic peak whereas peaks γ and δ have a width of 1.8 and 2.5 eV, respectively. This striking difference is related to the shape of the relevent potential-energy curves in the FC region. Indeed, the $a\,^1\Delta_g$ and $b\,^1\Sigma_g^+$ states as well as the $X\,^3\Sigma_g^-$ ground state have the same electronic configuration and present a well at the same equilibrium distance ($re \simeq 1.15$ Å): The dominant excitation of the $v=0$ level of the a and b states is, therefore, consistent with the FC prediction. On the other hand, the $A\,^3\Sigma_u^+$ and $B\,^3\Sigma_u^+$ states, which are strongly repulsive in the FC region, lead to a broad structure. It is noteworthy that, contrary to the He^+-N_2 case, no significant ionization of O_2 is observed.

B. Energy-loss spectra: Electron-capture processes

Similar ELS (for 100 eV $\leq E \leq$ 300 eV) have been recently published by Gillen.[11] For small-τ values the spectrum is dominated by a single peak α' associated with a $Q \simeq 0$-eV energy loss (Fig. 6). Quasiresonant electron capture into the $c\,^4\Sigma^-$ (Ref. 31) and $^2\Pi_u O_2^+$ states might contribute to peak α'. However, the $\delta E = 0.6$ eV FWHM of peak α' which is identical to that of the He^+-He reference peak (Fig. 6) strongly suggests that the quasiresonant charge-exchange process is mainly due to the population of the O_2^+ $c\,^4\Sigma_u^-$ state. Indeed, it is seen on

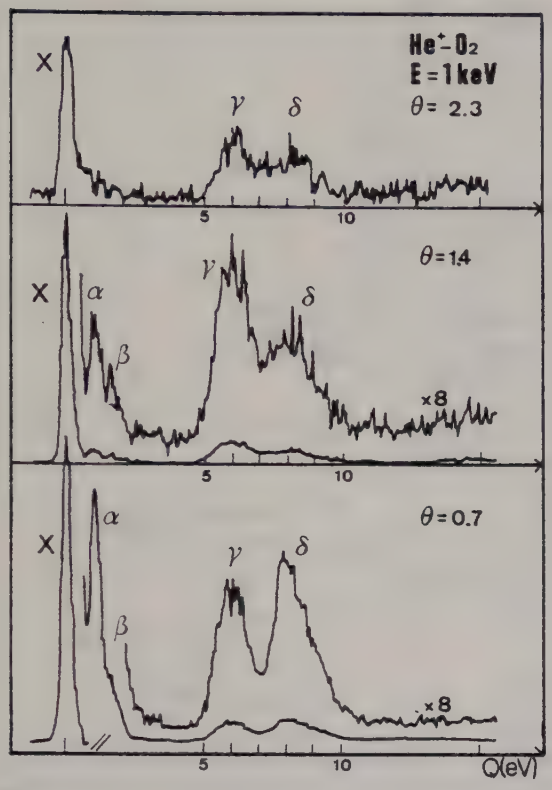


FIG. 12. Low-resolution ELS of scattered He^+ from He^+-O_2 collisions. The peaks labeled $X, \alpha, \beta, \gamma, \delta$ refer to elastic scattering (X) and excitation of electronic states of O_2 (see text and Table II for molecular state identification).

Fig. 13 that only the two $v = 0$ and $v = 1$ vibrational levels of the quasibound $c\ ^4\Sigma_u^-$ state lie in the FC region and should be excited. On the other hand the $^2\Pi_u$ state should give rise to a broader structure (2 eV). Yet excitation of this state can account for the very weak tail for $Q < 0$ (Fig. 6).

For larger τ and energy values, the ELS displayed in Fig. 14 show that the He^+-O_2 charge-exchange spectra present the same salient features as those of the He^+-N_2 system: a strong excitation of endothermic channels compared to a weak excitation of exothermic channels.

i. Exothermic channels. $He^+(1s\,^2S) + O_2(X\,^3\Sigma_g^-) \rightarrow He(1s^2\,^1S) + O_2^{+*}$: Four structures can be resolved and are assigned as

β': $Q \simeq -4$ eV, $O_2^+(B\,^2\Sigma_g^-,\ v \simeq 2)$

γ': $Q \simeq -6.3$ eV, $O_2^+(b\,^4\Sigma_g^-,\ v \simeq 1)$

δ': $Q \simeq -7.5$ eV, $O_2^+(A\,^2\Pi_u$ and $a\,^4\Pi_u)$

ϕ': $Q \simeq -12$ eV, $O_2^+(X\,^2\Pi_g,\ v \simeq 3)$.

It is noteworthy that the observed structures account for *all* the electronic states of O_2^+ lying in the corresponding energy-loss range.

ii. Endothermic channels. The excitation of these channels exhibits the same τ dependence as the excitation of endothermic channels in He^+-N_2. Identification of peak ϵ' cannot be found in the compilation of Gilmore.[20] However, using O_2^+ *ab initio* energy curves[32] it is seen that the $^2\Sigma_u^-$ and $^2\Delta_u$ dissociative states of O_2^+ lie about 3 eV above the $c\ ^4\Sigma_u^-$ state in the FC region and might be responsible for location and broadness of structure ϵ'.

As in the He^+-N_2 collisions two additional broad peaks (κ', χ') would correspond to excitation of He Rydberg states with or without simultaneous O_2^{+*} excitation,

$$He^+(1s^2S) + O_2(X\,^3\Sigma_g^-) \rightarrow He^*(1s, nl) + O_2^+(X),$$

$$7\ \text{eV} \leq \Delta E \leq 12\ \text{eV},$$

$$He^+(1s^2S) + O_2(X\,^3\Sigma_g^-) \rightarrow He^*(1s, nl) + O_2^{+*}.$$

However, unlike the He^+-N_2 case where the structure κ' reflects the excitation of the whole He($1snl$) Rydberg series, the narrower structure κ' observed in He^+-O_2 favors the excitation of the lowest [He($1s$, $2s\,^{3,1}S$)] Rydberg states. As pointed out in Sec. III B this structure may as well reflect the excitation of channels of the type [$He(1s^2\,^1S) + O_2^{+*}(R)$] involving the yet unidentified $O_2^{+*}(R)$ Rydberg states. At higher energies, $E = 2$–3 keV, a third broad peak is observed around $Q \approx 22$ eV. These large energy-loss structures are superimposed upon a broad tail corresponding to ionization charge transfer

$$He^+(1s^2S) + O_2(X\,^3\Sigma_g^-) \rightarrow He(1s^2\,^1S) + O_2^{2+} + e.$$

C. Relative probabilities of collision processes

Proceeding in the same way as in the He^+-N_2 case we have measured the relative probability of direct and electron-capture processes (Fig. 15). Here again the charge-exchange process is found to be dominant in the explored energy range. Figures 16 and 17, respectively, show the relative probabilities of direct electronic excitation channels of O_2, and those for the various charge-exchange channels.

V. DISCUSSION

A. General

The important features found in the ELS data demonstrate that for both the He^+-N_2 and He^+-O_2 systems:

(i) The energy losses of the well-identified channels correspond to the energy gaps between the potential-energy curves *in the FC region*.

(ii) The energy width of the observed peaks is clearly connected with the shape of the potential-

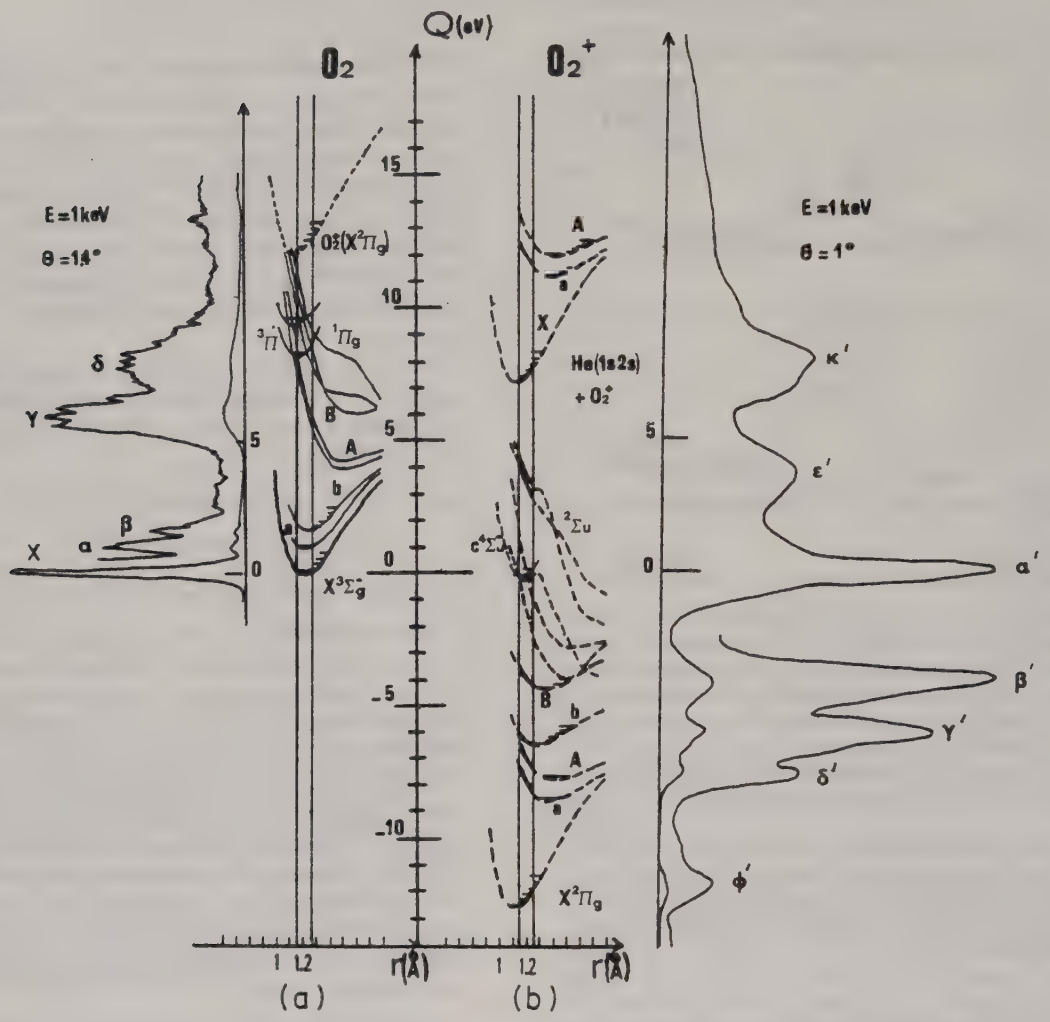


FIG. 13. Potential-energy curves for (a) O_2 (Ref. 20) and (b) O_2^+ are displayed in the Franck-Condon region, together with typical ELS for direct and exchange processes. The origin of the energy scale corresponds to the incident channel $[He^+(1s)+O_2(X)]$.

energy curves in the FC region; in particular, those energy levels having the same shape as the $M_2(X)$ ground state in the FC region give rise to narrow peaks [e.g., $O_2(a\,^1\Delta_g)$, $O_2(b\,^1\Sigma_g^+)$, O_2^+ $(c\,^4\Sigma_u^-)$], whereas all other cases lead to broad structures. Broad structures are encountered when many vibrational levels of a given electronic state lie in the FC region or when a dissociative molecular state is excited. For the well-isolated $N_2(B\,^3\Pi_g)$ state resolution of the vibrational structure demonstrates that the relative vibrational population obeys a FC distribution. These features, together with the absence of significant vibrational excitation of the X ground state of the molecule provide strong evidence for the cogency of the use of the FC principle for the considered systems under the explored experimental (E,θ) conditions for both direct-excitation and charge-exchange processes.

Synthesizing the data of Sec. III and IV, striking similarities of the collision processes in He^+-N_2 and He^+-O_2 systems emerge:

(i) a strong dominance of the quasiresonant charge-exchange process at small τ.

(ii) a striking asymmetry in the population of the nonresonant charge-exchange channels; for a similar energy defect endothermic processes are much more enhanced than exothermic processes.

(iii) the relative population of exothermic channels show a significant dependence on energy which suggests a strong dynamic effect.

(iv) electron-capture processes dominate direct-excitation processes.

These features strongly resemble those encountered in He^+ – rare-gas (RG) collisions suggesting

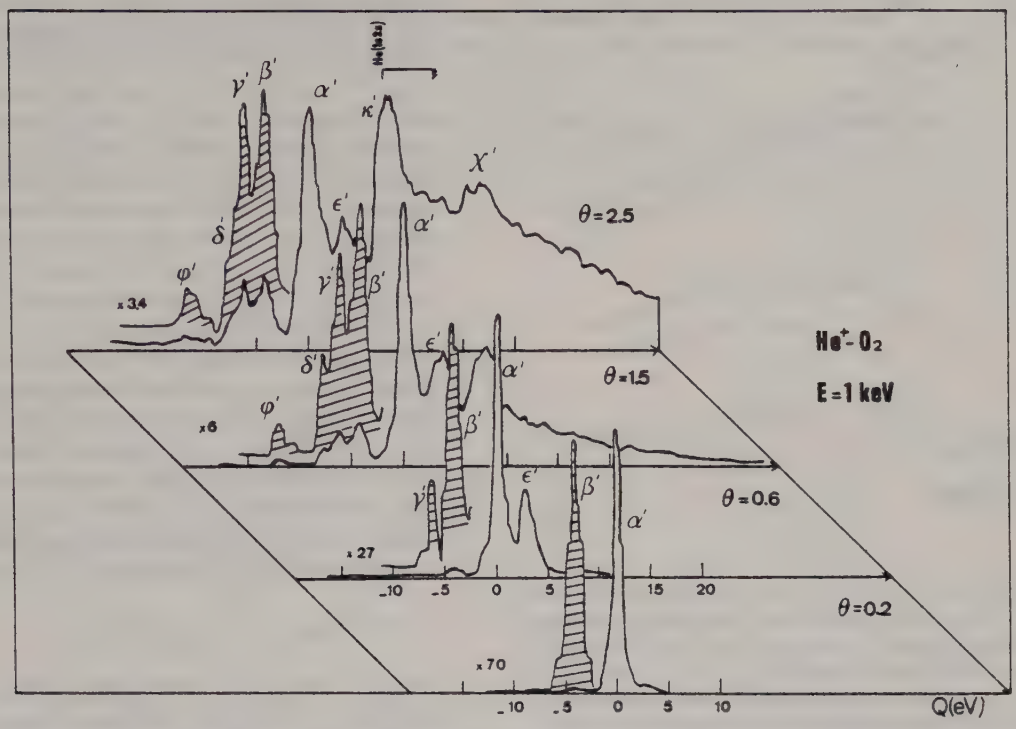


FIG. 14. ELS of scattered He from He^+-O_2 collision. The same asymmetry between the exothermic channels weakly populated and the endothermic channels becoming dominant at large τ as in the He^+-N_2 case is observed.

similar qualitative excitation mechanisms. Actually these similarities will be seen to reflect a common character of the electronic structure of all these systems, namely, the initial vacancy in the 1*s* He orbital becomes an inner vacancy in the quasimolecule $(He\text{-}M_2)^+$ and $(He\text{-}RG)^+$ formed during the collision. All the target orbitals up to $3\sigma_g$ and $1\pi_u$ are completely filled. This confers a rare-gas-like electronic structure to N_2; however, O_2 has two additional outer electrons ($1\pi_{gx}$ and $1\pi_{gy}$)

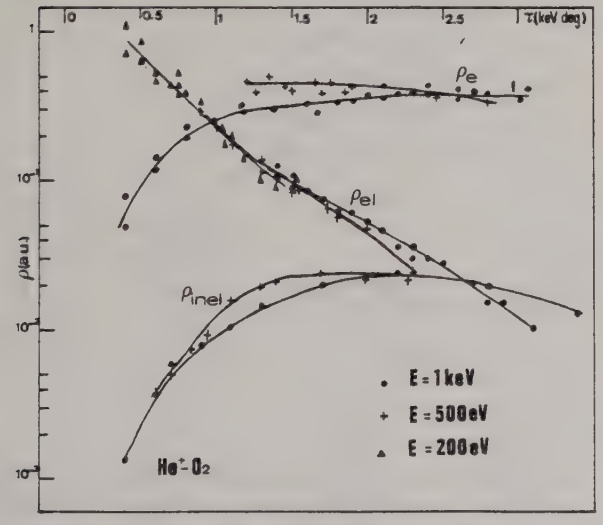


FIG. 15. Reduced differential cross sections for the He^+-O_2 collision as a function of the reduced scattering angle. The curves labeled ρ_e, ρ_{el}, and ρ_{inel} refer to charge-exchange processes, elastic scattering, and inelastic scattering corresponding to electronic excitation of O_2, respectively. The different energy sets of DCS are adjusted for $\tau = 1$ kev deg.

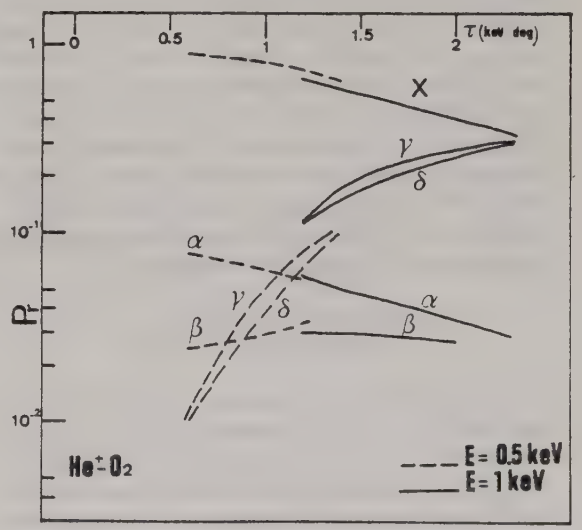


FIG. 16. Relative probabilities P_τ of direct electronic excitation of O_2 in He^+-O_2 collision, as a function of the reduced scattering angle τ. *X* refers to elastic scattering and the $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ curves refer to the various electronically excited O_2^* states the identification of which is given in the text.

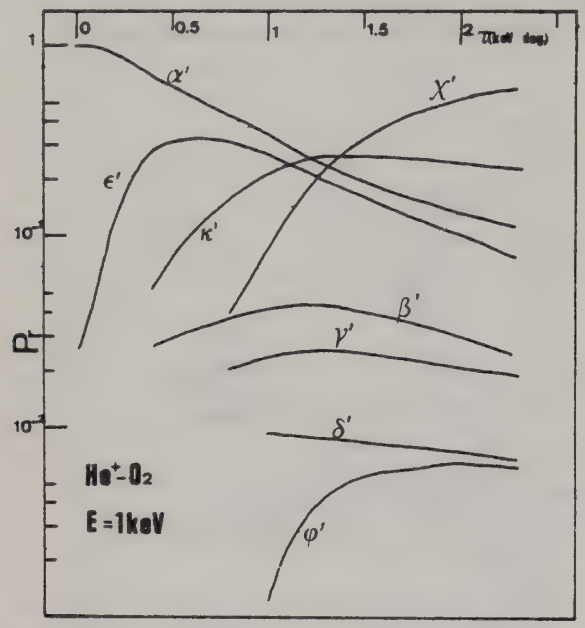


FIG. 17. Relative probabilities P_τ of charge-exchange-channel population as a function of the reduced scattering angle. The curves labeled α', $(\epsilon', \kappa', \chi')$ and $(\beta', \gamma', \delta', \phi')$ refer to quasiresonant charge-exchange-process excitation of endothermic channels and excitation of exothermic channels, respectively. The quasiresonant electron-capture process is dominant at low τ; the population of endothermic channels (χ', κ') increases with increasing τ, whereas the exothermic channels remain weakly excited.

whose degeneracy is lifted in the quasitriatomic molecule. The consequence of this difference is that in the He^+-N_2 collisions the entrance channel $[He^+(^2S) + N_2(X\,^1\Sigma_g^+)]$ has the $^2A'$ symmetry, whereas in the He^+-O_2 collision $[He^+(^2S) + O_2(^3\Sigma_g^-)]$ both $^2A''$ and $^4A''$ symmetry entrance channels are formed in the statistical ratio. (The symmetry species refers to the most general Cs symmetry point group of a triatomic molecule). Table II lists the observed processes and their possible assignments along with the corresponding electronic configurations as taken from literature.

B. Quasiresonant and exothermic processes: Direct-transition mechanisms

The quasiresonant process α' ($Q \leq 0.5$ eV) in both the He^+-N_2 and He^+-O_2 systems appearing at the smallest values of τ is certainly responsible for the large total charge-exchange cross sections (10^{-15} cm^2) previously measured.[17] Since these studies show that total charge exchange in the systems considered yields essentially $(N^+ + N)$ and $(O^+ + O)$ products, our assignment of peak α' confirms that the $N_2^+(C\,^2\Sigma_u^+)$ and $O_2^+(c\,^4\Sigma_u^-)$ state, respectively, are dissociative or strongly predissociated. In He^+-O_2, the $c\,^4\Sigma_u^-$ state is formed by a $(a'_{2\sigma_u} - a'_{1sHe})$ one-electron transition. On the other hand, in He^+-N_2 two-electron configurations[20,27] contribute to the $N_2^+(C\,^2\Sigma_u^-)$ state; that corresponding to the $(a'_{2\sigma_u} - a'_{1sHe})$ one-electron transition has the smaller weight. The other configuration $[(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^1(1\pi_g)^1]$ is obtained as a result of a correlated two-electron jump: one electron filling the 1s He vacancy and the other being excited into the $(1\pi_g)$ orbital. This process is favored by the quasiresonance and should occur at large intermolecular distances.

Table II also shows the excitation of electronic states generated by one-electron transitions from the successive valence orbitals of the molecule to the 1s He orbital. The strong dynamic effect of such reactions suggests a mechanism similar to the so-called Demkov model[33] used for ion-atom collisions. This model predicts a charge-exchange-transition probability of the form

$$P \approx 2\exp\left(-\frac{\pi\sqrt{2}}{v}\,\frac{\Delta\epsilon}{(\sqrt{I_1}+\sqrt{I_2})}\right), \qquad (2)$$

where I_1 and I_2 are the binding energies of the electron in the initial and final states, $\Delta\epsilon$ is the corresponding energy splitting and v is the colli-

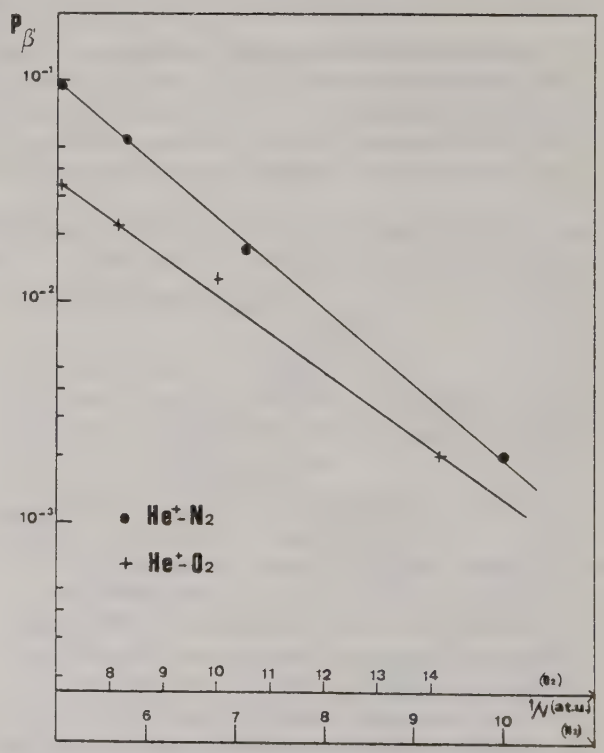


FIG. 18. $P\beta'$ represents the probability of direct transition of one electron from the incident channel to the $[He(1s^2) + M_2^+(\beta')]$ exchange channel. $\log P\beta'$ for He^+-N_2 (•) and He^+-O_2 (+) collisions shows a quasilinear dependence as a function of $1/v$, where v is the collision velocity, in the explored energy range.

TABLE II. Identification of inelastic processes in the He^+-N_2 and -O_2 systems.

(a) $He^+ - N_2$

Observed process Direct	N_2 excitation	Electronic configuration $(2\sigma_u)$	$(3\sigma_g)$	$(1\pi_u)$	$(1\pi_g)$	$(n\Lambda)$	$(He-N_2)^+$ Quasimolecular symmetry
X	$X^1\Sigma_g^+$	2	2	4	0		$^2A'$
α	$B^3\Pi_g$	2	1	4	1		$^{2,4}A'$, $^{2,4}A''$
β	$a^1\Pi_g$	2	1	4	1		$^2A'$, $^2A''$
	$B'^3\Sigma_u^-$	2	2	3	1		$^2A''$, $^4A''$
	$a'^1\Sigma_u^-$	2	2	3	1		$^2A''$
	$\omega^2\Delta_u$	2	2	3	1		$^2A'$, $^2A''$
γ	$C^3\Pi_u$	1	2	4	1		$^{2,4}A'$, $^{2,4}A''$
δ	$E^3\Sigma_g^+$	2	1	4	0	1	$^2A'$, $^4A'$
ϵ	$b'^1\Sigma_u^+$	2	2	3	1		$^2A'$
Exchange	N_2^+ excitation						
α'	$C^2\Sigma_u^+$	2	1	3	1		$^2A'$
		1	2	4	0		
β'	$B^2\Sigma_u^+$	1	2	4	0		$^2A'$
		2	1	3	1		
γ'	$A^2\Pi_u$	2	2	3	0		$^2A'$, $^2A''$
δ'	$X^2\Sigma_g^+$	2	1	4	0		$^2A'$
ϵ'	$^2\Pi_u$ (Ref. 27)	1	1	4	1		$^2A'$, $^2A''$
	$^2\phi_g$ (Ref. 26)	2	2	2	1		$^2A'$, $^2A''$
		2	1	3	1		
		2	2	3	1	$(2\sigma_g)^{-1}$	
ψ'	$^2\Pi_g$ (Ref. 27)	2	2	2	1		$^2A'$, $^2A''$
	He excitation						
κ'	$He^*(1snl) + N_2^+(X)$						
	$He(1s^2) + N_2^{+**}(R)$						
χ'	$He^*(1snl) + N_2^{+**}(R)$						

(b) $He^+ - O_2$

Observed process Direct	O_2 excitation	Electronic configuration $(2\sigma_u)$	$(3\sigma_g)$	$(1\pi_u)$	$(1\pi_g)$	$(n\Lambda)$	$(He-O_2)^+$ Quasimolecular symmetry
X	$X^3\Sigma_g^-$	2	2	4	2		$^{2,4}A''$
α	$a^1\Delta_g$	2	2	4	2		$^2A'$, $^2A''$
β	$b^1\Sigma_g^+$	2	2	4	2		$^2A'$
γ	$A^3\Sigma_u^+$	2	2	3	3		$^{2,4}A'$
	$C^3\Delta_u$	2	2	3	3		$^{2,4}A'$, $^{2,4}A''$
	$C^1\Sigma_u^-$	2	2	3	3		$^2A''$
δ	$B^3\Sigma_u^-$	2	2	3	3		$^{2,4}A''$
	$^3\Pi_g(V)$	2	1	4	3		$^{2,4}A'$, $^{2,4}A''$
	$^3\Pi_g(R)$	2	2	4	1	$(3s\sigma_g)$	$^{2,4}A'$, $^{2,4}A''$

TABLE II. (*Continued*).

Observed process Direct	O_2 excitation	(b) $He^* - O_2$ Electronic configuration $(2\sigma_u)$	$(3\sigma_g)$	$(1\pi_u)$	$(1\pi_g)$	$(n\Lambda)$	$(He - O_2)^*$ Quasimolecular symmetry
Exchange	O_2^+ excitation						
α'	$c\,^4\Sigma_u^-$	1	2	4	2		$^4A''$
β'	$B\,^2\Sigma_g^-$	2	1	4	2		$^2A''$
γ'	$b\,^4\Sigma_g^-$	2	1	4	2		$^4A''$
δ'	$A\,^2\Pi_u$, $a\,^4\Pi_u$	2	2	3	2		$^{2,4}A'$, $^{2,4}A''$
ϕ'	$X\,^2\Pi_g$	2	2	4	1		$^2A'$, $^2A''$
ϵ'	$^2\Sigma_u^-$ (Ref. 32)	2	1	3	3		$^2A''$
		1	2	4	2		
	He excitation						
κ'	$\begin{cases} He^*(1snl) + O_2^+(X) \\ He(1s^2) + O_2^{+*}(R) \end{cases}$						
χ'	$He^*(1snl) + O_2^{+*}(R)$						

sion velocity. The plot as a function of $1/v$ of the probabilities for the exothermic charge-exchange process β', in the He^*-O_2 and He^*-N_2 systems, shown in Fig. 18 is actually consistent with the prediction of the Demkov model. However, the above formula is expected to only provide an upperbound estimate of the transition probability in ion-molecule charge-exchange processes. This is indeed the case for the β' process where the Demkov formula overestimates the experimental results by a factor of 5 → 10. In order to reach better quantitative agreement with experiment, a model is required which properly takes into account averages over the various orientations of the molecule about the intermolecular line. As for the more exothermic charge-exchange processes γ', δ', ϕ', especially, those lying 9 or 12 eV below the incident channel, a direct transition as invoked for process β' is unlikely [predictions based on formula (2) yield results orders of magnitude smaller than the actual findings]. A similar case has already been found in the He^*-Ar system[18(c)] where more complicated mechanisms had to be invoked.

C. Endothermic processes: Curve-crossing mechanisms

The analogy with He^+-Ar and more generally He^+–rare-gas systems can be pushed further. The common characteristics of the currently investigated systems and He^+-RG systems are, as pointed out above, the initial inner 1*s* He vacancy which gives rise to core-excited repulsive states of the triatomic quasimolecule. This feature causes the occurrence of diabatic II (D II) curve crossings[34] between configurations differing by two orbitals namely, $(a'_{1s\,He}\,\phi\chi)$ and $(a'^2_{1s\,He}\,\psi)$ around intermolecular distances where the orbital energies satisfy

$$\epsilon_\psi + \epsilon_{1s\,He} = \epsilon_\phi + \epsilon_\chi .$$

Such curve crossings are displayed in the tentative state correlation diagram presented in Fig. 19. The discussed two-electron transition being induced by the $1/r_{12}$ operator, it necessarily involves states of the triatomic molecule having the same symmetry (spatial and spin symmetries). A prototype of such a transition has already been discussed in connection with the population of the $N_2^+(C\,^2\Sigma_u^+)$ state. Note, however, that in this case the curve crossing occurs at large R.

Generally such D II processes populate $[He(1s^2) + M_2^{+*}]$ charge-exchange channels. The excited electron in M_2^{+*} can be either an excited valence or a Rydberg electron. As in the $(He\text{-}Ar)^+$ case, the limit of such excitation series $[He(1s^2) + M_2^{2+}]$ turns out to approximately match the $[He^+(1s) + M_2^+]$ limit: It is thus expected that the energy levels of $[He(1s^2) + M_2^{+*}]$, $[He^*(1s, nl) + M_2^+]$, and $[He^+(1s) + M_2^*]$ series overlap (Fig. 19). Proceeding along the same lines as in the $(He\text{-}Ar)^+$ system, the initially populated $[He(1s^2) + M_2^{+*}]$ channels (D II mechanism) are expected to mediate the observed direct $[He^+(1s) + M_2^*]$ and charge exchange $[He^*(1snl) + M_2^+]$ channels. The actual

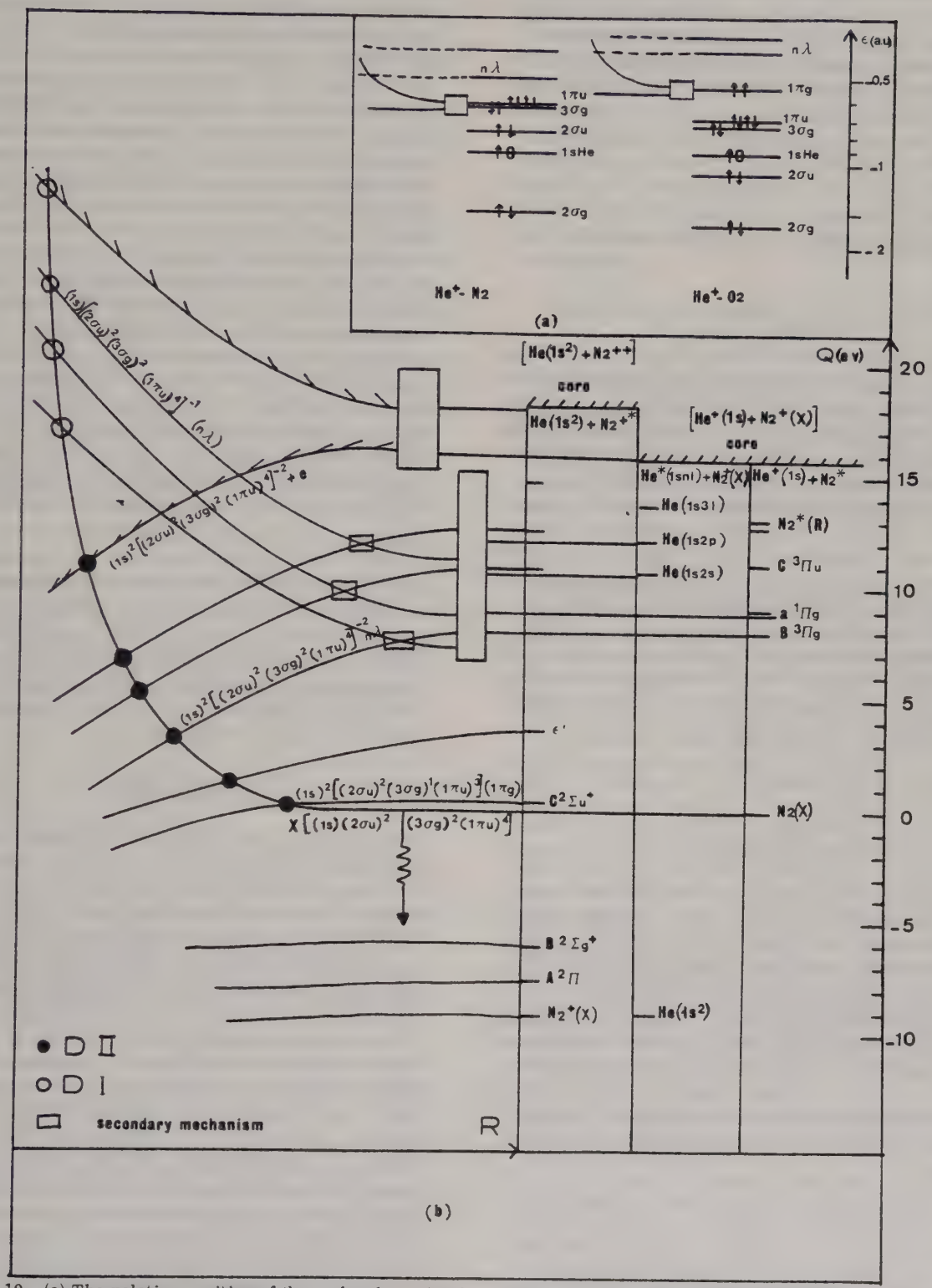


FIG. 19. (a) The relative position of the molecular orbitals of M_2 and the atomic orbital 1s He are displayed together with empty Rydberg MO. The schematic diagram shows the possibility of the occurrence of diabatic II (Ref. 34) (DII) and diabatic I (Ref. 34) (DI) molecular curve crossings. (b) A qualitative molecular-states diagram is proposed. Four types of transitions are symbolized. (i) ⇓: Direct transition at large intermolecular distance R, (ii) •: Transitions occurring at a DII curve crossing, (iii) □: one- or two-electron transitions—secondary mechanisms, and (iv) ○: transition occurring at a DI curve crossing.

observation of $[He(1s^2)+M_2^{+*}]$ channels, e.g., ϵ' and ϕ' in N_2 and ϵ' in O_2 supports the suggested D II primary transition. The following scheme illustrates a possible two-step mechanism involving a primary D II transition and yielding process α:

$$He^+(1s)+N_2(X\,^1\Sigma_g^+)$$
$$(1)\downarrow$$
$$a'^2_{1s}a'^2_{2\sigma_u}a''^2_{1\pi_u}(a'^2_{3\sigma_g}\,a'^2_{1\pi_u})^{-2}a'_{1\pi_g}-He(1s^2)+N_2^{+*}\quad(\epsilon')$$
$$(2)\downarrow$$
$$a'_{1s}a'^2_{2\sigma_u}a''^2_{1\pi_u}\,a'_{3\sigma_g}a'^2_{1\pi_u}\,a'_{1\pi_g}-He^+(1s)+N_2(B\,^3\Pi_g),\ (\alpha)$$

where the processes indicate (1) primary D II and (2) secondary mechanisms. Since the excitation of $B\,^3\Pi_g$ state satisfies the FC prediction, the above step necessarily occurs in a small intermolecular range, such that during the entire two-step process the nuclei do not move significantly.

Although the above example is given for the He^+-N_2 system, the proposed mechanism should also apply to the He^+-O_2 case. However, in this system, processes α and β require a particular discussion. Since channel α ($O_2\,a\,^1\Delta_g$ state), has 1-eV energy defect with respect to the incident channel X, a direct $^2A''X-{}^2A''\alpha$ transition is not *a priori* excluded. This transition involves a two-electron rearrangement and the corresponding interaction, proportional to

$$\left(a'_{1s\,He}a'_{1\pi_{gx}}\left|\frac{1}{r_{12}}\right|a'_{1s\,He}a'_{1\pi_{gx}}\right)$$
$$+\left(a'_{1s\,He}\,a''_{1\pi_{gy}}\left|\frac{1}{r_{12}}\right|a'_{1s\,He}a''_{1\pi_{gy}}\right),$$

decreases exponentially at large intermolecular distances. Consequently, such a transition can be subjected to the Demkov-type model (discussed in Sec. V B). Process β $[He^+(1s)+O_2(b\,^1\Sigma_g^+)\,{}^2A'$ channel] provides a nice example of an A''-A' transition which necessarily requires a rotational coupling (induced by rotation of the triatomic molecular plane). This transition cannot occur directly from the incident channel since the relevant configurations differ by two orbitals. However, one can invoke a multistep mechanism as shown below:

$$A''[He^+ + O_2(X\,^3\Sigma_g^-)]\overset{(1)}{-}A''[He^+ + O_2(a\,^1\Delta_g)]$$
$$\overset{(2)}{-}A'[He^+ + O_2(a\,^1\Delta_g)]$$
$$\overset{(3)}{-}A'[He^+ + O_2(b\,^1\Sigma_g^+)],$$

where the processes indicate (1) "radial" coupling: direct of D II mechanism, (2) rotational coupling, and (3) radial coupling.

The invoked D II mechanism can provide possible explanations of the broad structures observed at energy losses higher than $Q=15.6$ eV ($Q=12$ eV) in the direct-excitation spectra, and $Q=18.1$ eV ($Q=12$ eV) in the charge-exchange spectra of N_2 (O_2). Indeed of the two electrons that participate in the D II process the outermost one can go into a continuum orbital as a natural limit of a Rydberg orbital. Such an explanation has already been found to account for ionization tails in the He^+-RG systems.

Furthermore, the electron filling the $1s$ He vacancy in the D II mechanism can originate from a valence orbital which is not the outermost orbital. In this case, the D II mechanism gives rise to $[He(1s^2)+M_2^{+**}]$ series converging to the excited $[He(1s^2)+M_2^{2+*}+e]$ limit. This new series can then feed $[He^+(1s)+M_2^{**}]$ and $(He^*+M_2^{+*})$ channels, which converge to $[He^+(1s)+M_2^{+*}]$ and $(He^*+M_2^{2+})$, respectively, see Fig. 22. Referring again to the He^+-RG systems it is known that at keV energies the D II processes should strongly decrease, whereas processes induced at D I molecular curve crossings show up. [D I processes result from one- or two-electron transitions at crossings between an initially occupied and promoted molecular orbital (MO) with empty MO's[34]]. These D I processes which are known to become important in violent encounters are likely to account for the behavior as a function of energy of, e.g., κ' and χ' processes (Fig. 11).

VI. CONCLUSION

In this paper, we have reported extensive measurements of both direct and exchange channels in ion-molecule collisions in the medium-energy range. The resolution reached in our experiments has allowed a satisfactory identification of the most important channels. The reported data as a function of collision energy and scattering angle complement and extend previous investigations.

These results show that charge exchange is by far the most important process. Although the near resonant charge-exchange process dominates at low τ, other endothermic channels including $(He^*+M_2^+)$ and $(He+M_2^{+*})$ channels show up and compete in more violent collisions, whereas exothermic channels remain weakly excited. These features seem actually to be common to a large variety of He^+-diatom collisions as it will be shown for CO and NO in a forthcoming publication. Beyond the identification of direct-excitation channels high-resolution data enable the investigation of vibrational excitation of the ground state and some electronic states: Work is under way to extend this study as a function of scattering angle.

An interesting outcome of the present results is that several pieces of information prove the cogency of the FC principle within the explored experimental range. According to our classification in Sec. I, the present results illustrate cases of applicability of what we have called the *extended elastic approximation*. Extension of the energy and angular ranges to explore more violent (smaller impact parameter) collisions while maintaining the resolution should allow further investigation of cases entering into the *extended pseudoelastic approximation*. The similarities between the characteristics of the presently investigated systems and the He^*-RG systems has provided the guide line for a tentative interpretation of the mechanisms governing the observed processes. Most interesting is the fact that the majority of the observed processes can be interpreted using either Demkov-type transitions (exothermic processes) or primary D II transition mechanisms followed by secondary population sharings (endothermic processes). The determinant role of the 1*s* vacancy in these mechanisms can be put to the test by studying neutral He-M_2 collisions.

It is worth stressing that unambiguous interpretation of the spectra requires more molecular data in particular for highly excited neutral and ionic states of diatomic molecules; conversely, the present collision spectroscopy can help in the identification of new molecular states. The validity of the FC principle together with the striking similarity with the He^*-RG systems should simplify the theoretical approach and enable quantitative comparisons.

ACKNOWLEDGMENTS

We are indebted to Professor F. Linder for having provided us with the double hemispherical energy selector and gratefully acknowledge the help of Dr. J. Krutein during the early stages of the building of the apparatus. Thanks are also due to them for valuable discussions and advice.

---

*Present address: also at Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23 rue du Maroc, 75019, Paris, France.

[1]F. T. Smith, R. P. Marchi, W. Aberth, D. C. Lorentz, and O. Heinz, Phys. Rev. 161, 31 (1967).

[2]J. Los, in *Proceedings of the Tenth International Conference of the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Paris, 1977*, edited by G. Watel (North-Holland, Amsterdam, 1978), p. 617; J. Los and A. W. Kleyn, in *Alkali Halide Vapors*, edited by P. Davidovits and D. L. Mc Fadden (Academic, New York, 1979) p. 275 and references therein.

[3](a) J. Krutein and F. Linder, J. Phys. B 10, 1363 (1977); (b) J. Krutein and F. Linder, J. Chem. Phys. 71, 599 (1979); (c) F. Linder, in *Electronic and Atomic Collisions*, edited by N. Oda and K. Takayanagi (North-Holland, Amsterdam, 1980), p. 535; (d) Teloy, in *Electronic and Atomic Collisions*, edited by G. Watel (North-Holland, Amsterdam, 1978), p. 591; (e) M. Faubel and J. P. Toennies, Adv. At. Mol. Phys. 13, 229 (1977).

[4](a) J. H. Moore and J. P. Doering, Phys. Rev. Lett. 23, 564 (1969); (b) F. A. Herrero and J. P. Doering, Phys. Rev. A 5, 702 (1972); (c) N. Kobayashi, Y. Itok, and Y. Kaneko, J. Phys. Soc. Jpn. 46, 208 (1979); 45, 617 (1978).

[5](a) J. Fayeton, A. Pernot, P. Fournier, and M. Barat, J. Phys. (Paris) 32, 743 (1971); (b) N. Andersen, H. Vedder, A. Russek, and E. Pollack, J. Phys. B 11, L493 (1978); (c) S. M. Fernandez, F. J. Eriksen, A. V. Bray, and E. Pollack, Phys. Rev. A 12, 1252 (1975); (d) A. V. Bray, D. S. Newman, and E. Pollack, Phys. Rev. A 15, 2261 (1977); (e) H. Inouye, K. Niurao, and Y. Sato, J. Chem. Phys. 64, 1250 (1976); Y. Sato, K. Niverao, H. Takagi, and H. Inouye, *ibid.* 65, 3952 (1976); (f) Fernandez *et al.*, Phys. Rev. Lett. 27, 230 (1971).

[6]V. I. Gerasimenko and J. D. Oksjuk [Sov. Phys.—JETP 21, 333 (1965)]; Zh. Eksp. Teor. Fiz. 48, 499 (1965) Green (T. A.), Phys. Rev. 1, 1416 (1970).

[7](a) J. Baudon, J. Phys. B 6, 850 (1973); (b) P. Sigmund, Phys. Rev. A 14, 996 (1976); (c) J. Phys. B 11, L145 (1978).

[8](a) J. D. Kelley, G. H. Bearman, H. H. Harris, and J. J. Leventhal, Chem. Phys. Lett. 50, 295 (1977); (b) H. Bregman-Reisler and J. P. Doering, J. Chem. Phys. 62, 3109 (1975); R. C. Isler and R. D. Nathan, Phys. Rev. A 6, 1036 (1972); G. H. Saban and T. F. Moran, J. Chem. Phys. 57, 895 (1972); J. H. Birely and D. A. Johson, *ibid.* 62, 4854 (1975); J. H. Birely, Phys. Rev. A 10, 550 (1974); F. Petty and T. F. Moran, *ibid.* 5, 266 (1972); R. F. Holland and W. B. Maier, J. Chem. Phys. 55, 1299 (1971); G. H. Bearman, J. D. Earl, H. H. Harris, D. B. James, and J. J. Leventhal, Chem. Phys. Lett. 44, 471, 1976; G. H. Bearman and J. J. Leventhal, Phys. Rev. A 17, 80 (1978).

[9](a) J. H. Moore and J. P. Doering, J. Chem. Phys. 52, 1692 (1970); (b) J. H. Moore, Phys. Rev. A 9, 2043 (1974); (c) J. H. Moore, J. Geophys. Res. 77, 5567 (1972); (d) J. H. Moore, J. Chem. Phys. 55, 2760 (1971).

[10]W. L. Hodge, A. L. Goldberger, M. Vedder, and E. Pollack, Phys. Rev. A 16, 2360 (1977), and Refs. 5(a), 5(c), 5(d), and 5(e).

[11]K. T. Gillen and A. W. Kleyn, Chem. Phys. Lett. 72, 509 (1980).

[12]In Fig. 4 of Ref. 5(a) the MPEL ΔE_2 for electronic excitation of N_2^+ into the $C\,^2\Sigma_u^+$ state deviates from the discussed behavior [Eq. (1)]. This anomaly is certainly related to the predissociating nature of the $C\,^2\Sigma_u^+$ state. ΔE_2 is indeed a lower bound of the actual MPEL [smaller slope than predicted by Eq. (1)] since N_2^+ ions subject to dissociation do not contribute to the ELS. (Note that the ΔE_2 curve actually parallels

the binary-model curve and not the elastic-model curve as was incorrectly stated there. The conclusion drawn there should consequently be ignored.)

[13]The electronic transition probability amplitudes are assumed to be weakly dependent upon r; if not, the dependence modifies the discussed rovibrational excitation. Nevertheless, this effect can be taken into account properly before projecting the wave packet.

[14]This nomenclature is proposed to extend the earlier elastic approximation which referred to scattering in the absence of electronic excitation.

[15]This nomenclature is proposed to qualify cases where deviations from the elastic approximation occur. It includes the binary model as a limiting case and extends to electronic excitation.

[16]V. M. Lavrov, M. R. Gochitashvili, V. A. Ankundinev, and B. I. Kikiani, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 78, 516 (1980) [Sov. Phys.—JETP 51, 260 (1980)].

[17]T. R. Govers, C. A. van de Runstraat and F. J. de Heer, Chem. Phys. 9, 285 (1975); R. F. Stebbings, A. C. H. Smith, and H. Ehrhardt, J. Chem. Phys. 39, 968 (1963); D. W. Koopman, Phys. Rev. 166, 57 (1968); R. Browning, C. J. Latimer, and H. B. Gilbody, J. Phys. B 2, 534 (1969).

[18](a) J. C. Brenot, J. Pommier, D. Dhuicq, and M. Barat, J. Phys. B 8, 448 (1975); (b) M. Barat, J. C. Brenot, D. Dhuicq, J. Pommier, V. Sidis, R. E. Olson, E. J. Shipsey, and J. C. Browne, *ibid.* 9, 269 (1976); (c) V. Sidis, J. C. Brenot, J. Pommier, M. Barat, O. Bernardini, D. C. Lorents, and F. T. Smith, *ibid.* 10, 2431 (1977).

[19]J. C. Brenot, J. Pommier, D. Dhuicq, and M. Barat, J. Phys. B 8, 448 (1975).

[20]F. R. Gilmore, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 5, 369 (1965).

[21]D. C. Cartwright and T. H. Dunning, J. Phys. B 8, L100 (1975).

[22]J. Geiger and B. Schröder, J. Chem. Phys. 50, 7 (1969).

[23]These valence states are known to interact with the $C^1\pi_u$, $C^{11}\Sigma_u^+$, $O^1\pi_u$ Rydberg states lying in the same energy-loss range (Ref. 24).

[24]K. Dressler, Can. J. Phys. 47, 547 (1969).

[25]P. K. Carroll and C. P. Collins, Can. J. Phys. 47, 563 (1969); P. Gürtler, V. Saile, and E. E. Koch, Chem. Phys. Lett. 48, 245 (1977); T. N. Rescaigno, C. F. Bender, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, J. Chem. Phys. 68, 970 (1978).

[26]L. Åsbrink and C. Fridh, Phys. Scr. 9, 338 (1974); K. Siegbahn *et al.*, *ESCA Applied To Free Molecules* (North-Holland, Amsterdam, 1969).

[27]M. F. Herman and K. F. Freed, Chem. Phys. 32, 437 (1978).

[28]M. R. Gochitashvili, V. A. Ankudinov, V. M. Lavrov and B. I. Kikiani (private communication, 1979).

[29]R. P. Saxon and B. Liu, J. Chem. Phys. 67, 5432 (1977).

[30](a) D. C. Cartwright, W. J. Hunt, W. Williams, S. Trajmar, and W. A. Goddard, Phys. Rev. A 8, 2436 (1973); (b) S. Trajmar, D. C. Cartwright, and R. Hall, J. Chem. Phys. 65, 5275 (1976).

[31]O. Edquist, E. Lindholm, L. E. Salin, and L. Asbrink, Phys. Scr. 1, 25 (1970); R. N. Dixon and S. E. Hull, Chem. Phys. Lett. 3, 367 (1969).

[32]N. Honjou, K. Tanaka, K. Ohno, and H. Taketa, Mol. Phys. 35, 1569 (1978).

[33]Y. N. Demkov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 45, 195 (1963) [Sov. Phys.—JETP 18, 138 (1964).

[34]J. C. Brenot, D. Dhuicq, J. P. Gauyacq, J. Pommier, V. Sidis, M. Barat, and E. Pollack, Phys. Rev. A 11, 1245 (1975).

ARTICLE II

EXCITATION ELECTRONIQUE DANS LES COLLISIONS He^+, $He-H_2$.

EXTENSION DU MODELE DE PROMOTION DES ORBITALES

MOLECULAIRES AUX SYSTEMES TRIATOMIQUES

PHYSICAL REVIEW A VOLUME 26, NUMBER 2 AUGUST 1982

Collision spectroscopy of the He-, He^+-$H_2(D_2)$ systems. A triatomic extension of the molecular-orbital-promotion model

D. Dowek, D. Dhuicq, V. Sidis, and M. Barat
Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Bâtiment 351, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France
(Received 28 January 1982)

An experimental investigation of the He- and He^+-H_2 collisions is performed in the 200-eV – 3-keV energy range. The direct and charge-exchange processes are identified by their characteristic energy losses. The relative probabilities of the main processes are determined as a function of the scattering angle. For the He-H_2 case, selective population of $n=2$ singly and doubly excited states of H_2 is observed. In contrast with this finding, the whole Rydberg series $H_2^{+*}(nl\lambda)$, $H_2^{**}(1s\sigma,nl\lambda)$, $He^*(1s,nl)$ and the associated ionization continua are observed in soft ($E\theta \lesssim 2$ keV deg) He^+-H_2 collisions. More violent He^+-H_2 collisions, however, show trends similar to those of the neutral system. An interpretation is attempted within a triatomic extension of the electron-promotion model. In addition to the well-known diabatic II and rotational coupling mechanisms, a purely triatomic curve-crossing process is shown to account for the population of the $2p\sigma_u$ orbital of the molecule.

I. INTRODUCTION

In the first paper[1] of this series we have shown that a qualitative interpretation of ion-diatom collision mechanisms could be achieved by extrapolation of the knowledge accumulated for ion-atom collisions. However, deeper understanding of the fundamental quasimolecular (triatomic) processes is best accomplished by studying the simplest systems. Indeed, the birth of the electron promotion model for atom-atom collisions was historically connected with the theoretical investigation by Lichten[2] of the simple He^+-He system. The He^+ and He-H_2 collisions constitute the best candidates for such an investigation for different reasons: (i) only K-shell electrons are initially involved, (ii) troublesome manifolds of valence states are not present, (iii) the systems are isoelectronic with the well-understood He, He^+-He diatomic systems, and (iv) the terms of the H_2 and H_2^+ molecules are very well known, which is invaluable for the data analysis. Besides, comparison of the He and He^+-H_2 collisions is expected to probe the effect of the $1s_{He}$ vacancy, which played a key role in our previous interpretation of the He^+-N_2 and O_2 collisions.[1]

There is considerably more material available in the literature for the He^+-H_2 collision than for the corresponding neutral system. This interest was actually motivated by the importance of the thermal reactions in the He^+-H_2 system of relevance to planetary and astrophysical chemistry. A general review of these experiments is given in the recent work by Hopper *et al.*[3] On the theoretical side, most of the effort to date was devoted to the treatment of reactive scattering and charge exchange at low energies (see Ref. 4 and references therein). In the medium-energy range investigated here (200 eV $\lesssim E \lesssim 4$ keV), the total electron-capture cross section has been found to be of the order of 10^{-16} cm^2 (Ref. 5) in contrast with the large cross sections found for N_2 and O_2 targets ($\sigma \simeq 10^{-15}$ cm^2) where a quasiresonant charge-exchange process occurs.[6] Information on the specific channels populated by the electron-transfer process has been obtained by studying the H^+ and H_2^+ (Ref. 7) production and the light emitted by the He^* (Ref. 8) and H^* (Ref. 9) states. These data show that the charge transfer produces mainly dissociative states of H_2^+ and establish that the charge transfer to the ground-state channel $He(1s^2)+H_2^+(X)$ is very weak. All the measured total cross sections exhibit a similar shape, with a sharp maximum around 200 – 300 eV, and a second flat maximum in the keV range. This suggests the existence of two different excitation mechanisms. On the contrary, no such double structure has been observed in the available excitation cross sections of the neutral He-H_2 system.[10]

Energy-loss and differential-cross-section measurements of the He^+-H_2 collision were first performed by Pollack *et al.*[11] The direct-excitation

 ©1982 The American Physical Society

data showed three inelastic structures which were ascribed to single excitation and ionization of H_2. Later measurements involving a time-of-flight[12] technique displayed a single broad structure in which the He^* excitation and/or H_2^{+*} excitation could not be resolved. The detailed plot of the relative probability of charge exchange as a function of the reduced angle $\tau = E\theta$ ($0 \leq \tau \leq 35$ keV deg) exhibits two maxima, which again suggests the existence of two different electron-capture processes.

In this paper, the He^+-H_2 (Ref. 13) system is revisited and new information is gained owing to well-resolved energy-loss measurements. The first differential measurements on the He-H_2 collision are reported and compared with those of the ionic system. From this comparative analysis, assessment can be made of the role of the He(1*s*) vacancy as well as of the various other molecular orbital (MO) mechanisms. In order that the reader be acquainted with the complexity of the various processes, a preanalysis based on previous knowledge on atom-atom collisions is presented in Sec. II. The experimental results are then presented for the He-H_2 (Sec. III A) and He^+-H_2 (Sec. III B) collisions. The discussion (Sec. IV) begins with a tentative interpretation within a "quasidiatomic picture." Despite the overall success of this naive approach, a more thorough inspection of the experimental data demonstrates the necessity of a detailed triatomic treatment. In this perspective an extension of the MO promotion model is attempted entailing the building of "correlation cubes" which provides a consistent interpretation of the data and suggests a new type of experiment.

II. QUALITATIVE PREANALYSIS OF ELECTRONIC TRANSITIONS IN $He^{(+)}$-H_2 COLLISIONS

From our knowledge of atom-atom collisions, a quasimolecular description can be anticipated. In this section we will deal with the electronic excitation of the partners, assuming the position of the H_2 nuclei to be frozen *during the collision:* indeed, as in our previous work on He^+-N_2 and O_2 collisions,[1] the Franck-Condon (FC) principle should be valid as indicated by the comparison of the typical $He^{(+)}$-D_2 collision times at keV energies with the characteristic vibrational and rotational times of the D_2 molecule.[13] In this preanalysis we will focus on the distribution between (i) core electrons and (ii) Rydberg electrons, which play a different role in the course of the collision. Usually a *primary excitation mechanism* occurs at small internuclear distance and involves either the promotion of a molecular orbital (MO) (diabatic I process[14]) or a correlated two-electron rearrangement (diabatic II processes[14]).

Elucidation of this primary step will be the "heart" of the present investigation. As the collision partners receed, the core dissociates. For example, in $He + H_2$ collisions the HeH_2^+ core, resulting from a one-electron excitation, may dissociated into $He^+ + H_2$ or $He + H_2^+$.

Core dissociation is followed by *the sharing of the Rydberg electrons* between the two collision partners at larger interparticle distances. All these steps are presented schematically in Fig. 1 for the He-H_2 collision and in Fig. 2 for the He^+-H_2 collision. It should be noticed that if the Rydberg series associated with two different core-dissociation channels are well separated, the one lying the closest to the incoming channel is strongly favored. This corresponds to a near adiabatic dissociation of the core.[16] The selective excitation of states inside a Rydberg series should reflect a specific primary mechanism. This is usually the case for transitions occurring at MO crossings subsequent to promotion. This preanalysis is very useful for sorting out the rich experimental information and proceeding to the identification of the primary mechanisms.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

Identification of the various inelastic processes is achieved by measuring the characteristic energy losses undergone by the scattered He or He^+ projectile. The experimental setups have been described previously.[1,17] Briefly, a He^+ beam from a discharge-ion source is focused and passes through a charge-exchange cell filled with He if a He fast neutral beam is needed. This He^+ or He beam then enters the collision chamber. The particles scattered at a given angle are energy analyzed using a time-of-flight (TOF) method (energy resolution $\Delta E \simeq 0.3$ eV at 1 keV) or pass through a 127° electrostatic analyzer. From the relative areas under the peaks of the energy-loss spectra, the relative probability for a given process is determined. In some cases the differential cross sections have also been determined. The relative calibration between direct and exchange processes for the He^+-H_2 collision has been determined at 1 keV. The good agreement with the data of Pollack *et al.*[11] allows us to use the data of these authors for *calibration* at other energies.

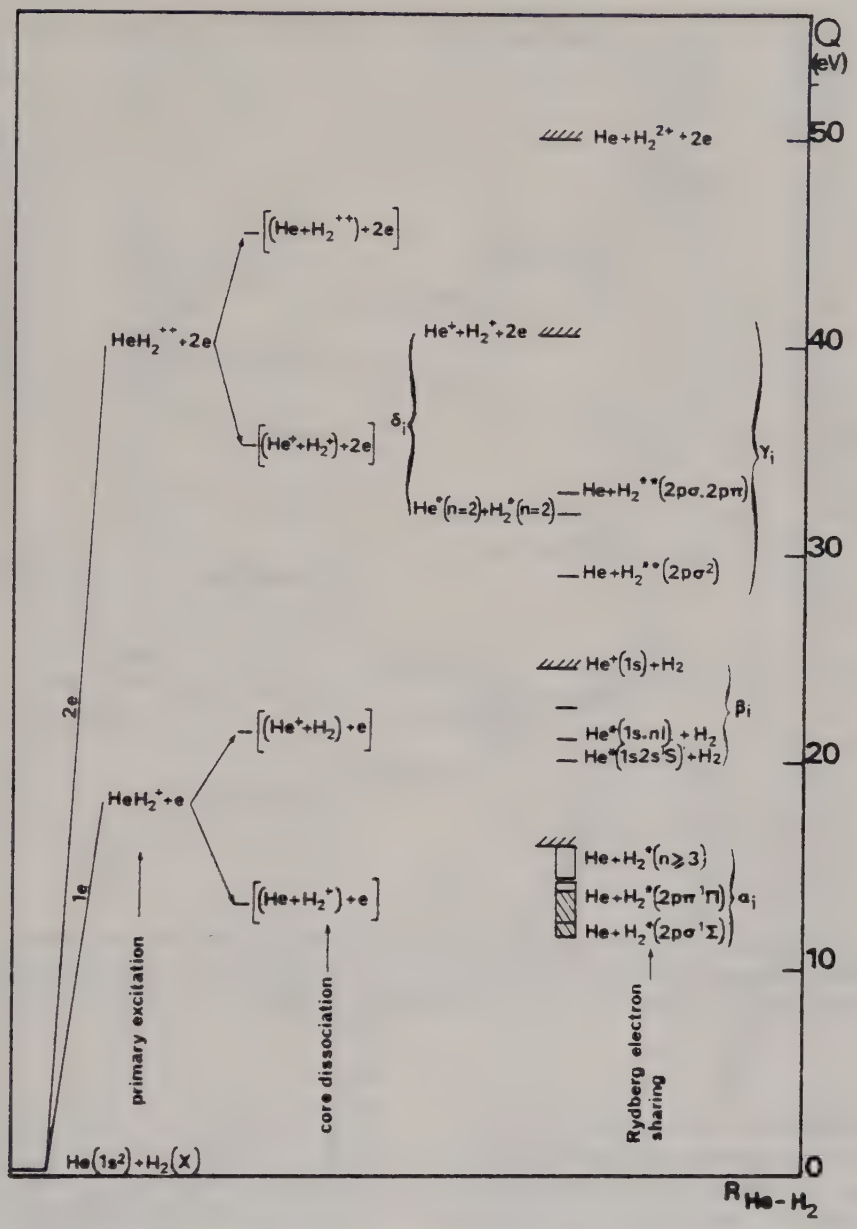


FIG. 1. Preanalysis of the He-H_2 collision showing the succession of the three following steps: (i) primary excitation mechanism involving one- or two-electron excitation, (ii) core dissociation, (iii) sharing of the Rydberg electrons between the two collision partners, as a function of the interparticle distance $R_{He\text{-}H_2}$. The various outgoing channels, which can be excited, are positioned on the energy-loss scale using the compilation of Sharp (Ref. 15) and assuming vertical transitions from the ground state $H_2(X,v=0)$.

A. He-H_2 collisions

1. Energy-loss spectra

Besides the peak corresponding to elastic scattering (X), the energy-loss spectra (ELS) usually exhibit two main structures ascribed, respectively, to *one*- and *two*-electron excitations (Fig. 3). The proposed identification of these structures is obtained using the potential energy curves of the H_2 molecule in the FC region.[15] The channels are labeled as defined in Fig. 1. As far as the *one*-electron excitation process is concerned, the most salient feature is the almost exclusive excitation of H_2: the excitation of

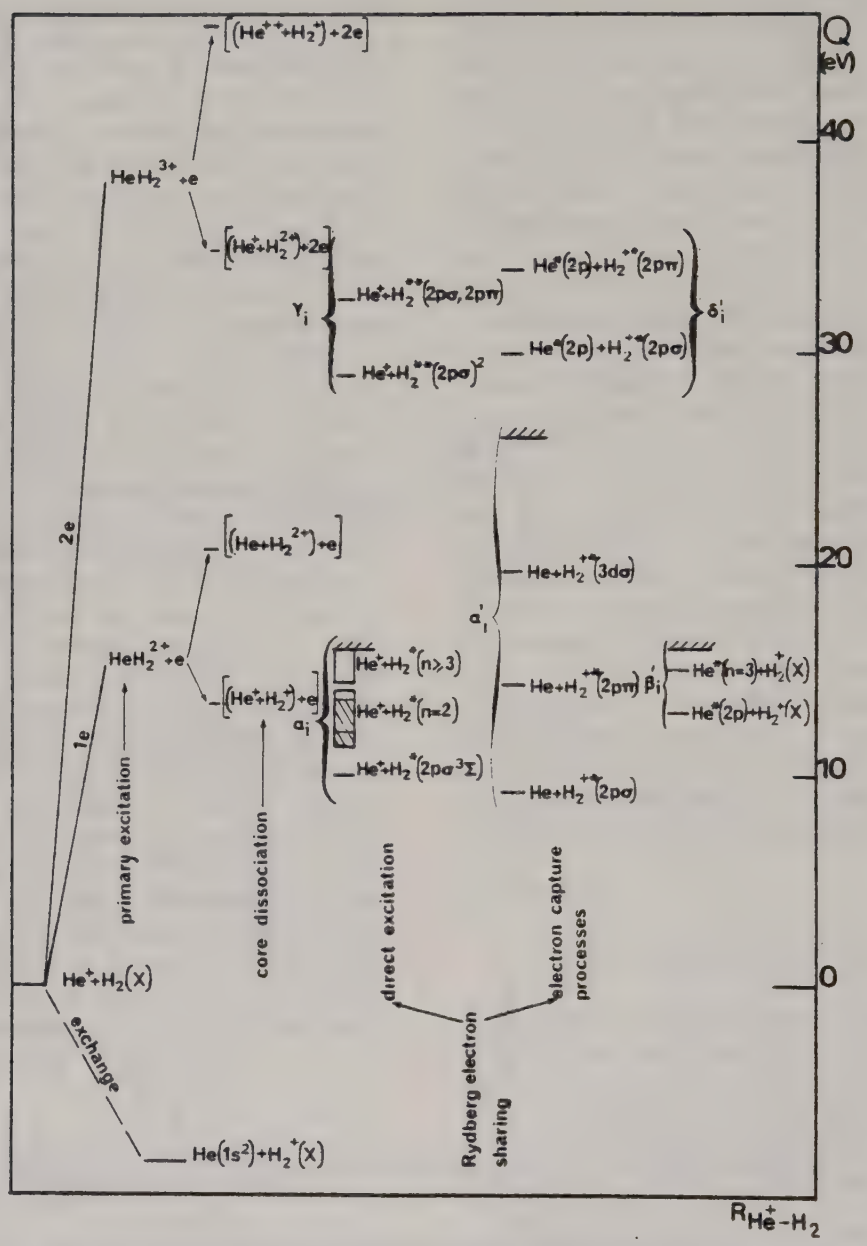


FIG. 2. Preanalysis of the He^+-H_2 collision (same caption as Fig. 1).

He only appears as a weak bump (β_1) for large scattering angles. Furthermore a selective excitation of H_2 in "$n=2$" states is observed. At small scattering angles the maximum of the peak lies at $Q_{max} \simeq 12$ eV, indicating the dominance of the $B\,^1\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$ state; at larger angles this peak shifts to $Q_{max} \simeq 13$ eV, the position of which corresponds to the $C\,^1\Pi_u(2p\pi_u)$ state in the FC region. A shoulder (α_2) on the high-energy-loss side of this peak shows that the excitation of the $H_2(n \geq 3)$ states remains weak. It should be pointed out that the $b\,^3\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$ state is not excited in agreement with the Wigner spin conservation rule.

On the other hand, the structure corresponding to *two*-electron excitation appears as a broad, double-maximum bump for 25 eV $\leq Q \leq$ 35 eV. The position of the maxima $Q_{max} \simeq 29$ eV and $Q_{max} \simeq 32$ eV together with the width of each component, strongly favors interpreting this bump as the result of a double excitation of H_2, namely, $(2p\sigma_u^2)\,^1\Sigma_g^+$ and $(2p\sigma_u, 2p\pi_u)\,^1\Pi_g$. The invoked doubly excited resonant states of H_2 have been extensively dis-

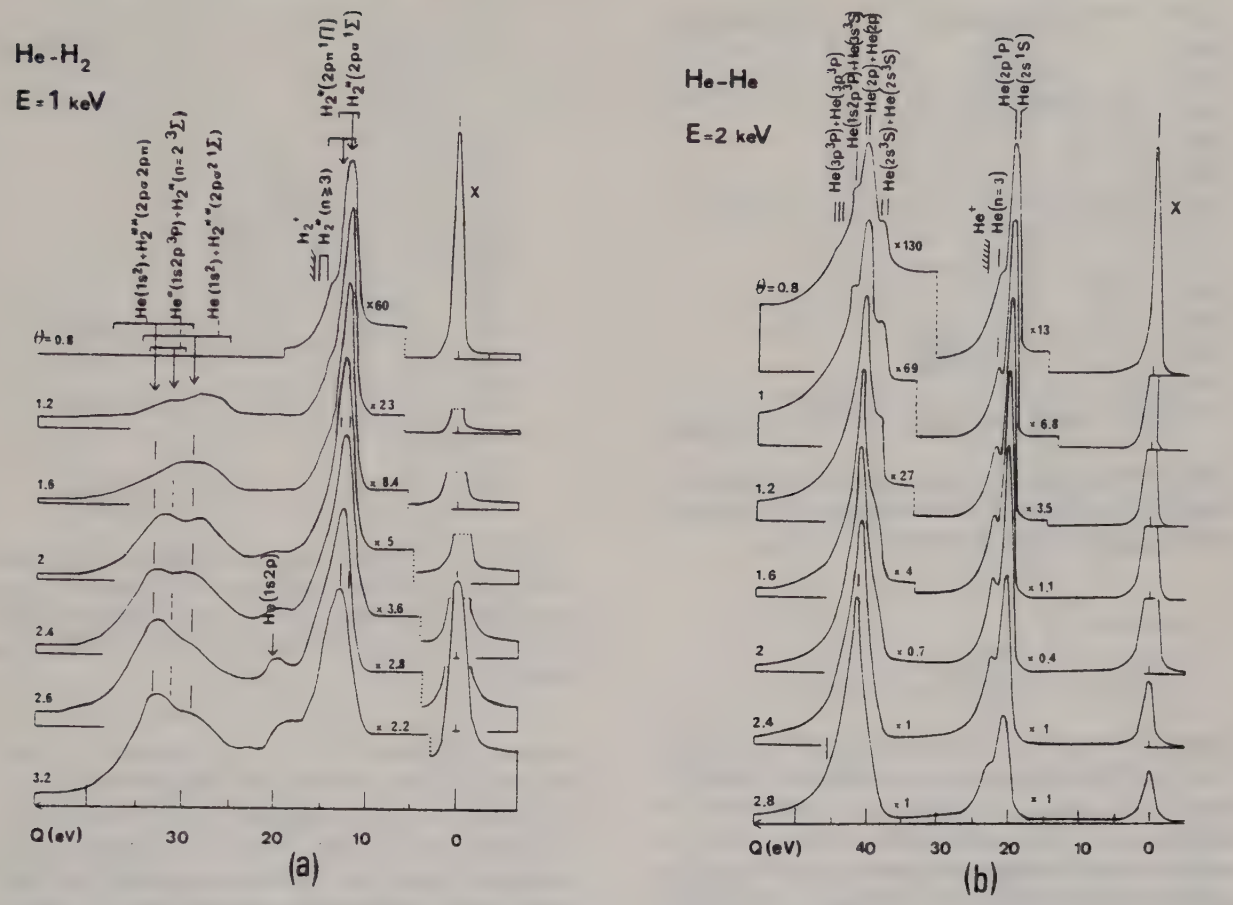


FIG. 3. ELS of scattered He from He-H_2 (a) and He-He (b) collisions as a function of scattering angle θ. The comparison of the two series of spectra shows strong similarities: for both systems, selective single and double "$n=2$" electron excitations dominate the spectra. When peak X is truncated its height is the same as the one appearing in the top spectrum.

cussed during the past years. Both experiments[18] and theory[19] agreed that the lowest doubly excited state of H_2 is the $(2p\sigma_u^2)\,^1\Sigma_g^+$ state. The threshold for the electron-impact excitation of H_2 $(1s\sigma_g^2)$ to this state was found to lie around 24–25 eV. Our experiments further enable the determination of the location of this state in the FC region at $Q_{max}\simeq 29$ eV consistent with the calculations.[19(a)] The second maximum at $Q_{max}\simeq 33$ eV corresponds to a state below the $H_2^{+**}(2p\sigma_u)$ limit ($Q\simeq 34.3$ eV) and should belong to the $(2p\sigma_u, nl\lambda)$ singlet-state series. The closest state determined by theory[19] is the $(2p\sigma_u, 2p\pi_u)\,^3\Pi_g$ state located at 33 eV in the FC region, giving strong indication that the observed state is the $(2p\sigma_u, 2p\pi_u)\,^1\Pi_g$ state. These H_2^{**} states are not bound and will either dissociate or autoionize. The resulting H^+, H_2^+, or H^* products will thus contribute to the corresponding measured total cross section.[7,9]

The simultaneous excitation of both partners cannot be ruled out since the corresponding energy loss would fall in the same range. On the other hand, the two-electron excitation of the He projectile ($Q\simeq 60$ eV) is not observed at all.

At this point it is interesting to compare these data with those obtained for the isoelectronic He-He system [Fig. 3(b)]. In both cases the dominant features are the same, namely, *the selective excitation of one and two electrons in "2p" orbitals.*

2. *Relative probabilities of the collision processes*

The excitation probabilities for one- and two-electron excitations are shown in Fig. 4(a) for various collision energies. These probabilities are defined by

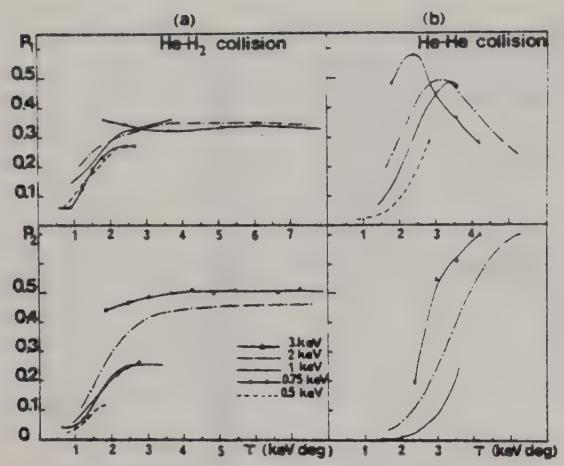


FIG. 4. Comparison of the relative probabilities of single (P_1) and double (P_2) excitations in the isoelectronic He-H_2 (a) and He-He (b) systems.

$$P_i(\tau)=\frac{I_i(\tau)}{I_{el}(\tau)+\sum_i I_i(\tau)}\ ,$$

where $I_i(\tau)$ stands for the area under the peak i ($i=1$ or 2 for the one- or two-electron excitation, respectively) and I_{el} stands for the area under the elastic peak. These probabilities strongly increase within a characteristic angular range $1.5\leq\tau\leq 3$ keV deg for both types of processes. Comparison with the He-He diatomic case [Fig. 4(b)] shows that significant differences arise especially for high-τ values ($\tau\geq 4$ keV deg). The difference in behavior between the triatomic and the diatomic systems is indeed expected to manifest itself at large τ, i.e., small-impact parameters, where the quasiatomic symmetry of H_2 is broken.

The selectivity of the excitation of "$n=2$" states which was evident at low energy for both He-He[20] [Fig. 3(b)] and He-H_2 [Fig. 3(a)] disappears when the energy increases. Indeed, for energies larger than 2 keV higher excited states are significantly populated although the "$n=2$" excitation still dominates as shown in Fig. 5 (see Ref. 21).

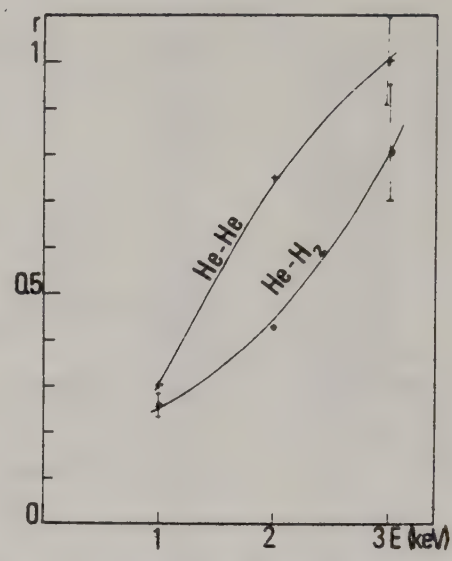


FIG. 5. Dependence on energy of the ratio $r=I_{n>2}/I_{n=2}$ for the He-H_2 (He-He) collision. $I_{n=2}$ stands for the intensity of the $n=2$ H_2(He) excitation, and $I_{n>2}$ stands for the intensity of the $n>2$ H_2(He) excitation.

B. He^+-H_2 collision

1. *Energy-loss spectra: direct excitation*

Figure 6 shows that direct processes correspond to the excitation of the H_2 Rydberg series including ionization, the He^+ ion remaining in the ground state. In contrast with the previous neutral case, no selective excitation of $n=2$ is observed at small scattering angles. The smallest energy loss (α_1) corresponds to the excitation of the lowest $b\,^3\Sigma_u^+(1s\sigma_g,2p\sigma_u)$ state, which is allowed by the spin-conservation rule in the present case. As θ increases from the smallest scattering angles, higher Rydberg states are more and more populated. A tail extending to energy losses up to 40 eV reveals a strong ionization process. For large reduced angles, $\tau\geq 3$ keV deg, the He^+-H_2 ELS become more and more similar to those obtained for the neutral He-H_2 system. Indeed the Rydberg series and ionization channels progressively disappear except for the "$n=2$" channels which still remain selectively excited. Simultaneously a structure corresponding to two-electron excitation shows up around $Q\simeq 32-33$ eV, which is ascribed to the $H_2^{**}(2p\sigma_u,2p\pi_u)$ state for the same reasons given in Sec. III A. An additional structure at $Q\simeq 25$ eV could not be ascribed to any known level of the separated partners. We tentatively attribute this structure to interference effects in the excitation of the $(He^+ + H_2^+ + e)$ continuum as suggested by similar results observed in the isoelectronic He^+-He system.[22]

2. *Energy-loss spectra: electron-capture processes*

The situation is by far more intricate due to the overlap of two Rydberg series corresponding to the

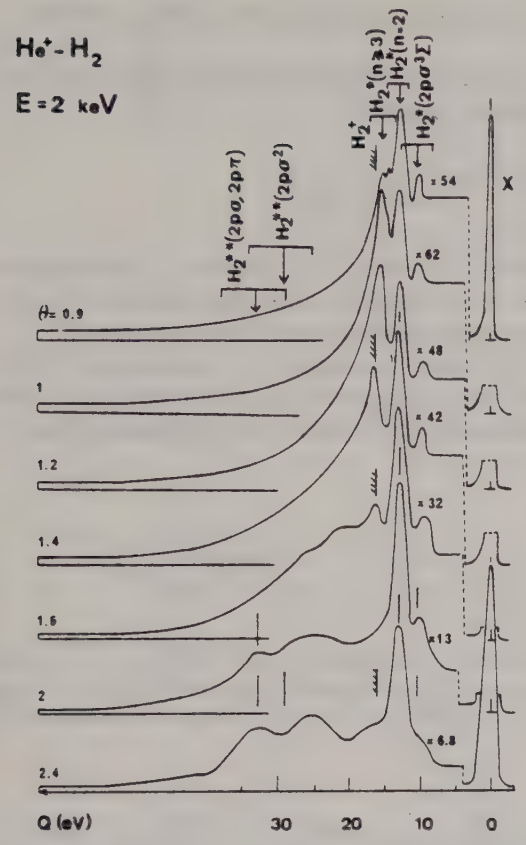


FIG. 6. ELS of scattered He^+ ions from the He^+-H_2 collision as a function of scattering angle. The direct excitation of all the H_2 Rydberg series including ionization is observed for small angles, contrasting with the selective single and double $n=2$ electron excitations at large-τ values. When peak X is truncated its height is the same as the one appearing in the top spectrum.

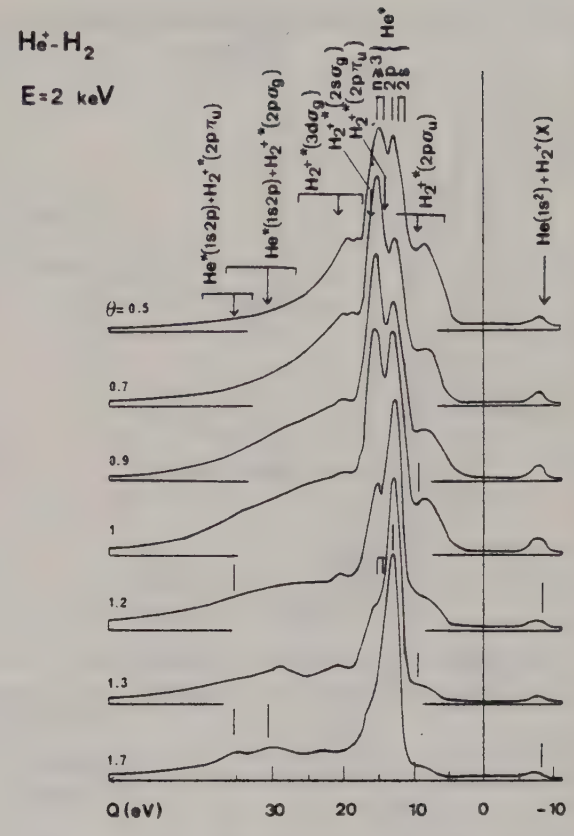


FIG. 7. ELS of scattered neutral He from the He^+-H_2 collision. At small reduced angle, the charge-exchange process populates the two $He^*(1s,nl)+H_2^+(X)$ and $He(1s^2)+H_2^{+*}(nl\lambda)$ Rydberg series which partially overlap in the spectra. In contrast, for more violent collisions, the $He^*(2p)+H_2^+(X)$ and $He^*(2p)+H_2^{+*}(n=2)$ channels remain selectively excited. The charge exchange to the ground state $He(1s^2)+H_2^+(X)$, which constitutes the only exothermic channel, is observed and remains very weak in the (E,θ) explored range.

reactions: (Fig. 7)

$$\alpha_i' \quad He^+ + H_2 \rightarrow He(1s^2) + H_2^{+*} ,$$

$$\beta_i' \quad He^+ + H_2 \rightarrow He^*(1s,nl) + H_2^+(X) .$$

At small scattering angles, both Rydberg series, including the H_2^+ continuum, are excited without particular selection. The first excited $H_2^{+*}(2p\sigma_u)$ state can be unambiguously identified, since it lies outside the overlapping region. It should be noticed that the maximum of the corresponding peak is shifted by 1 eV below the value predicted by the FC principle. This surprising feature is probably due to the strongly repulsive shape of the $H_2^{+*}(2p\sigma_u)$ potential energy curve so that a small departure from the FC priniciple would result in a significant shift of the energy loss. The $n=2$ and $n=3$ He^* states are seen to be prominently excited. Beyond the drop characterizing the He ionization limit, other states of H_2^{+*} are also excited; the corresponding structure in the ELS ends by a large tail due to ionization of H_2^+.

Similarly to the direct-excitation data more violent charge-exchange collisions selectively populate the $He^*(1s,2p)$ state. Simultaneously the two-electron excitation shows up corresponding to the reactions (Fig. 8)

$$He^+ + H_2 \rightarrow He^*(1s,2p) + H_2^{+*}(2p\sigma_u) ,$$

and

$$He^+ + H_2 \rightarrow He^*(1s,2p) + H_2^{+*}(2p\pi_u) .$$

Since all the H_2^{+*} excited states are dissociative repulsive states, the above processes will lead to H^+

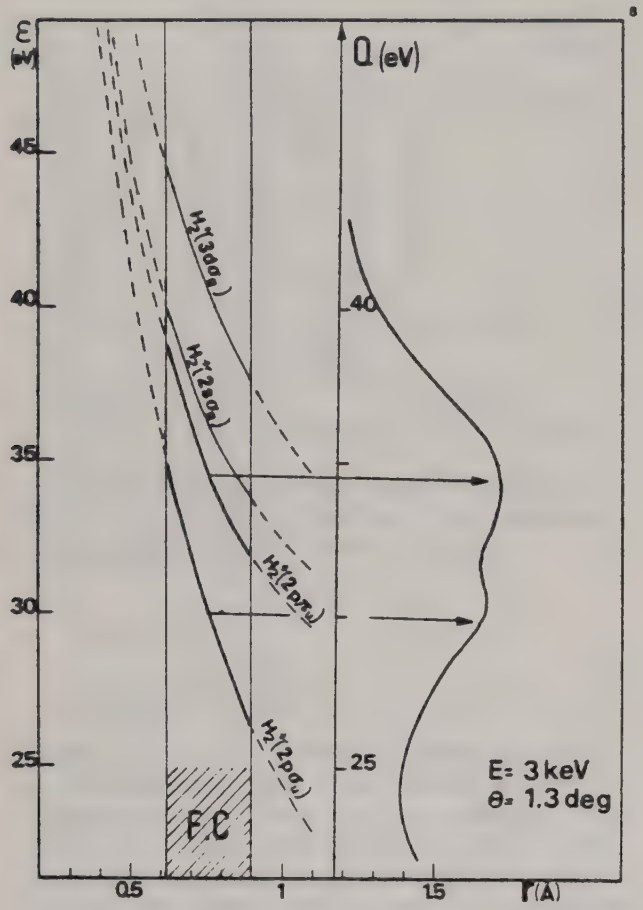


FIG. 8. Detailed view of the 20—40 eV energy-loss (Q) range of a typical charge-exchange ELS, for the He^+-H_2 collision superposed upon the H_2^+ potential energy curves as deduced from Ref. 15 [the $\epsilon(r)$ potential energies are measured from the $He^+ + H_2(X,v=0)$ level]. The broad, double structure reflects simultaneous excitation of two "2p" electrons leading to the population of the $He^*(1s,2p)+H_2^{+*}(2p\sigma)$ and $He^*(1s,2p)+H_2^{+**}(2p\pi)$ channels. The maxima of the peaks correspond to the excitation of the $H_2^+(2p\sigma)$ and $H_2^+(2p\pi)$ ions in the FC region.

production and contribute to the H^+ cross section.[5,7] Apart from these dominant inelastic processes, charge exchange to the ground state, which constitutes the only exothermic channel, is observed and is weakly populated. The weakness of this process which produces ground-state H_2^+ molecular ions was already pointed out by other authors.[5,7] It should be emphasized that the striking asymmetry between the endothermic and exothermic channel populations is a common feature of He^+-diatom and He^+-rare-gas systems.[1]

3. *Relative probabilities of the collision processes*

The relative probabilities for direct and exchange processes i given by

$$P_i(\tau)=\frac{I_i(\tau)}{I_{el}(\tau)+\sum_i I_i(\tau)}$$

are displayed in Fig. 9. Inspection of these data, together with the differential cross sections (Fig. 10), enables the following conclusions to be drawn.

(i) *At small τ values* ($\tau \simeq 1$ kev deg) and for the lowest investigated energies ($E \leq 1$ keV, where this τ range could be explored), all singly excited chan-

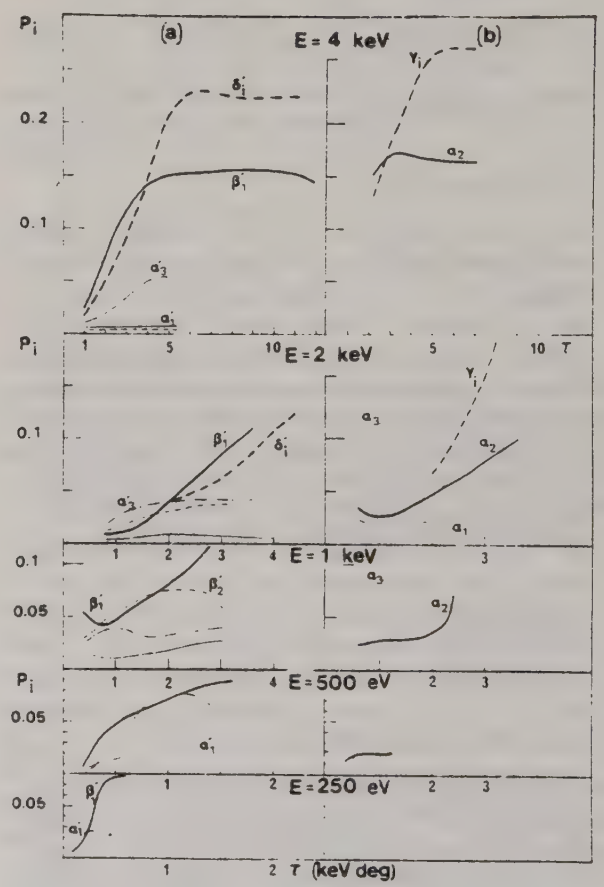


FIG. 9. Relative probabilities of excitation of the various charge-exchange channels (a) and direct-excitation channels (b) for the He^+-H_2 collision at different energies. (a) ——, $He^*(1s,2p)+H_2^+(X)$ β_1'; — — —, $He^*(1s,2p)+H_2^{+*}(n=2)$ δ_i'; ——, $He(1s^2)+H_2^{+*}(2p\sigma_u)$ α_1'; —·—·—·, $He(1s^2)+H_2^{+*}(n>2)$ α_3'; — — —, $He^*(1s,n>2)+H_2^+(X)$ β_2'; (b) ——, $He^+(1s)+H_2^*(n=2)$ α_2; — — — $He^+(1s)+H_2^{**}(n=2)$ γ_i; ··· $He^+(1s)+H_2^*(n>2)$ α_3; -···- $He^+(1s)+H_2^*(2p\sigma^3\Sigma)$ α_1.

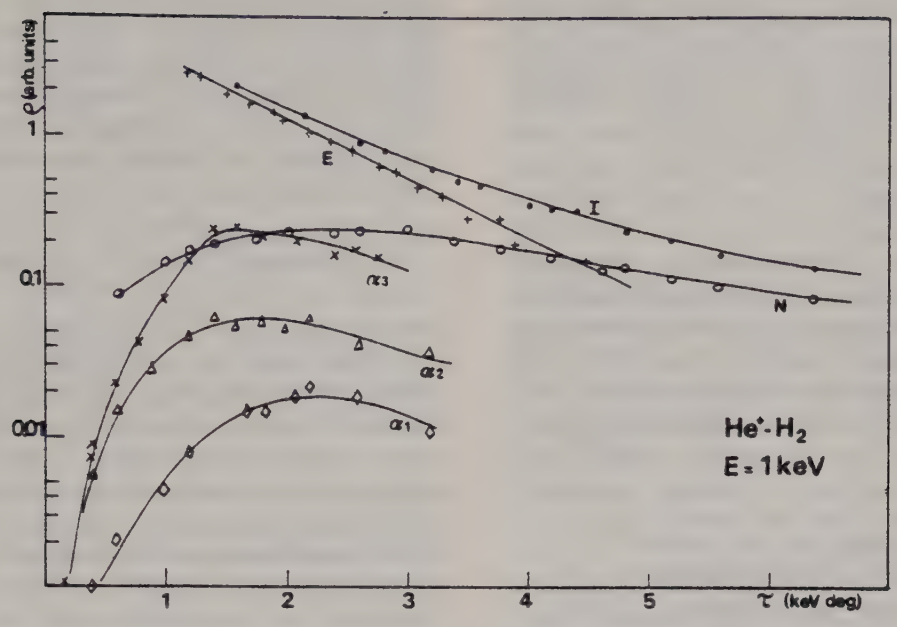


FIG. 10. Differential cross section (DCS) $\rho(\tau)=\theta\sigma(\theta)\sin\theta$, for the He^+-H_2 collision at $E=1$ keV. The various DCS correspond to the scattering of all ions (I), scattering of all neutrals (N), elastic scattering (E), and direct excitation of $H_2^*(1s\sigma,2p\sigma\,^3\Sigma)$ (α_1), $H_2^*(n=2)$ (α_2), and $H_2^*(n>2)$ including ionization (α_3).

nels exhibit a maximum. The electron-capture process in $He + H_2^{+*}(2p\sigma_u)$ is found to appear at the lowest energies and τ values. As energy and angle increase the processes populating $He^+(1s) + H_2^*(n=2)$, $He(1s^2) + H_2^{+*}(n>2)$, and $He^*(1s,2p) + H_2^+(X)$ successively appear ($1 \lesssim \tau \lesssim 2$ keV deg), followed by excitation and charge exchange into higher singly excited states. These results are consistent with the reported total-cross-section measurements on H^+ and H_2^+ production as well as photon emission.[7–9] Indeed, as shown in Fig. 11, the total cross sections for H^+ production and emission of H lines have a low-energy threshold and reach a sharp maximum at $E=0.2$ keV. These reaction products result from the very dissociative states of H_2^+, which are populated at the lowest energies and τ values in our experiment. Furthermore, charge-exchange excitation into $He^*(n \geq 3) + H_2^+(X)$, which is presently found to occur at relatively higher energies and τ values, is also seen in the total-cross-section data to have its maximum at energies higher than $E \simeq 0.8$ keV.

(ii) *At higher τ values* ($\tau > 3$ keV deg) all singly excited direct and charge-exchange channels collapse *except* the $He^+ + H_2^*(n=2)$ and $He(n=2) + H_2^+(X)$ channels (α_2 and β_i', respectively). In the same E and τ ranges, the two-electron-excitation processes (γ_i and δ_i') exhibit a sharp threshold and

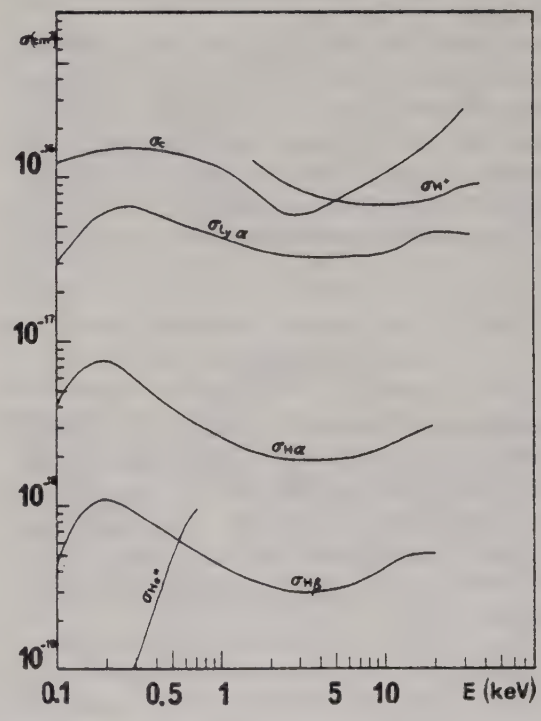


FIG. 11. Compilation of total-cross-section data for the products of the He^+-H_2 collision, as a function of energy. σ_c: total charge transfer (Ref. 5); σ_{H^+}: secondary H^+ ion formation (Ref. 7); $\sigma_{Ly\alpha}$: production of Lyman-α radiation (Ref. 9); $\sigma_{H\alpha}$ and $\sigma_{H\beta}$: emission cross sections (Refs. 8 and 10); σ_{He^*}: emission cross section of the ($4^3D \rightarrow 2^3P$) helium line (Ref. 8).

prevail over the single-excitation processes. It is worth noticing that in the large τ range ($\tau \simeq 3-4$ keV deg) the $\alpha_2, \beta_1', \gamma_i, \delta_i'$ processes display a plateau as already observed for the He-H_2 case. Of more significance is the finding that the ratios

$$\left[\frac{P\gamma_i}{P\alpha_2} \simeq \frac{P\delta_i'}{P\beta_i'} \simeq \frac{5}{3}\right]$$

between the double- and single-excitation probabilities are the same as that (P_2/P_1) found for the He-H_2 collision in the same τ range. In addition, the total single-excitation probability ($P\alpha_2 + P\beta_1'$) and the total double-excitation probability ($P\gamma_i + P\delta_i'$) are, respectively, equal to the corresponding probabilities (P_1 and P_2) in the He-H_2 system. This feature strongly indicates a common excitation mechanism in both ionic and neutral systems in violent collisions (see Sec. IV).

(iii) The probability of charge exchange into the ground state $He + H_2^+(X)$ remains *very weak* in the whole range of studied energies. Yet this probability could be estimated for the highest energies as $P \simeq 10^{-4}$, 2×10^{-3}, and 4×10^{-3} at 2, 3, and 4 keV, respectively (these values correpond to small reduced angles $\tau \lesssim 2$ keV deg).

Thus, apart from the asymmetry of the He^+-H_2 system, the resemblance to the isoelectronic diatomic system He^+-He (Ref. 16) is striking. For both systems, direct and exchange processes present the two regimes (i) and (ii) which suggest that the interpretation of the collision mechanisms in He^+-H_2 should be guided by our knowledge on the He^+-He system.

IV. DISCUSSION

The discussed similarities between the triatomic $He^{(+)}$-H_2 and diatomic $He^{(+)}$-He systems should provide the initial estimate of the mechanisms governing the observed processes. The interpretation is thus first attempted within a quasidiatomic picture before undertaking a detailed triatomic investigation.

A. Quasidiatomic picture

1. Charge exchange into the ground state: a direct transition

The weakness of the exothermic charge exchange into the ground state, its strong energy dependence, and its appearance even for very low τ values suggest that, as discussed for the He^+-O_2,N_2 systems,[1] this process is induced by a direct transition of the Demkov-Nikitin type.[23] Neglecting the nonspherical aspect of the molecule, the corresponding charge-exchange probability can be estimated according to the formula

$$p \simeq 2\exp\left[-\frac{\pi\sqrt{2}}{v}\frac{\Delta\epsilon}{\sqrt{I_1}+\sqrt{I_2}}\right], \qquad (1)$$

where I_1 and I_2 are the binding energies of the electron in the initial and final states, $\Delta\epsilon$ is the corresponding energy splitting, and v is the collision velocity. The result compared with experimental data in Fig. 12, has a correct exponential dependence on the reciprocal velocity but overestimates the data by a factor of 5 to 10. This discrepancy[1] might be due to the neglect of the relative orientation of the molecular axes.

2. Effect of the initial $1s_{He}$ vacancy: diabatic II processes

From the above-mentioned analogy between the diatomic He^+-He and triatomic He^+-H_2 isoelectronic systems, one can guess at the behavior of the HeH_2^+ molecular orbitals (MO) within a quasidia-

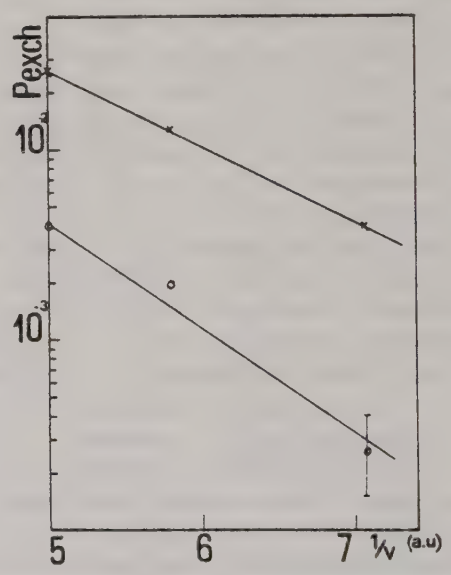


FIG. 12. Probability of direct transition of one electron from the incident channel to the $He(1s^2)+H_2^+(X)$ ground-state exchange channel as a function of reciprocal velocity: predicted by the Demkov-Nikitin model as discussed in the text (X), measured experimentally at small angle (○).

tomic view and in the spirit of the electron-promotion model[24] for asymmetric systems (Fig. 13). Similarly to what happens in all the He^+-target (T) systems, where the target carries at least two electrons in a higher-lying orbital than $1s_{He}$, the HeT^+ quasimolecular system is formed in a core excited state due to the inner vacancy brought in by the He^+ ion. This situation generally gives rise to a diabatic (DII) process[14] characterized by a correlated two-electron jump; namely, one electron fills the $1s_{He}$ vacancy and the other jumps to an empty higher lying MO(na'). Such DII transitions cause an infinite series of crossings between the incident channel $[He^+ + T](a'^{\,2}_{1s_{He}} a'^{\,2}_{T})$ and the $(a'^{\,2}_{1s_{He}} na'_{T})$ states. This was first pointed out for the He^+-He system by Lichten[2] and then generalized for the other rare-gas[14] and molecular targets.[1,3] In the present He^+-H_2 case this mechanism would result in the population of the $He(1s^2)+H_2^{+*}(nl\lambda)$ channels. However, as discussed in Sec. II, the core and Rydberg electron rearrangements would result in a sharing of the *primary DII excitations* between the following channels (Fig. 1):

$$\alpha'_i\text{-}He(1s^2)+H_2^{+*}(nl\lambda)\,,$$

$$\beta_i'\text{-}He^*(1s,nl)+H_2^{+}(X)\,,$$

$$\alpha_i\text{-}He^+(1s)+H_2^{*}(1s\sigma,nl\lambda)\,,$$

in agreement with experiment.

This mechanism was already suggested in our previous work[1] and its definite proof is provided here by the investigation of the He-H_2 neutral system where the absence of the vacancy "erases" the Rydberg series in the ELS (compare Fig. 3 and Fig. 6). The DII mechanism which is responsible for the inelastic processes in the 100–1000 eV energy range takes place in the present case in the 0.5–2 keV deg τ range. The first of the DII crossings, discussed by Hopper *et al.*,[3(b)] is located at 7 eV (CM) above the incident channel and at a distance $R_{He\text{-}H} \lesssim 3a_0$. Since this crossing corresponds to the production of the $H_2^{+*}(2p\sigma_u)$ state, this information must be related to the data shown in Fig. 9. The position of the energy thresholds of the total cross section in Ref. 3(b) indicates the location of the next crossings which lead to the production of H_2^{+*} states.

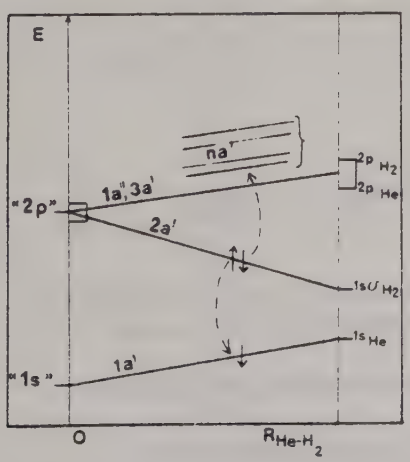


FIG. 13. Schematic quasidiatomic MO correlation diagram for the He^+-H_2 system. The correlated two-electron transition (diabatic II mechanism of Ref. 14) for the He^+-H_2 case, as well as the $2a'$-$1a''$ rotational coupling □ are illustrated.

3. *Transitions between molecular orbitals in both He-H_2 and He^+-H_2 collisions: diabatic I processes*

Within the quasidiatomic description, and still keeping in mind the analogy with $He^{(+)}$-He collisions, one may invoke at small intermolecular distances a process similar to the $2p\sigma$-$2p\pi$ rotational coupling.[25] One- and two-electron jumps favored by a quasidegeneracy between the promoted $2a'$ MO and the $3a'$ and $1a''$ (Fig. 13) initially empty MO's, would account for the triple-peak behavior seen in the ELS (Figs. 3, 6, and 7) especially at large τ. Proceeding further in the analogy with the $He^{(+)}$-He case, the population of the $3a'$ and $1a''$ MO's should selectively feed the "$n=2$" levels. According to the MO correlation diagram (Fig. 13), this primary mechanism should result in the single or double excitations of H_2. However, in view of the preanalysis made in Sec. II, the excited MO population is actually shared between channels $He + H_2^*$ ($2p\sigma$ or $2p\pi$) (α_1), $He + H_2^{**}$ ($2p\sigma^2$ or $2p\sigma,2p\pi$) (γ_i) in the He-H_2 case (Fig. 1) and $He^+ + H_2^*(n=2)$ (α_2), $He^+ + H_2^{**}(2p\sigma^2$ or $2p\sigma,2p\pi)$ (γ_i), $He^*(2p) + H_2^+(X)$ (β'_1), $He^*(2p)+H_2^{+*}(2p\sigma$ or $2p\pi)$ (δ'_i) in the He^+-H_2 case (Fig. 2), consistent with the experimental data. To more deeply understand the primary mechanism, it should be pointed out that the symmetry of the triatomic system is lower than in the He-He diatomic case and the $2p$ degeneracy is lifted up. In addition, the intermolecular axis rotation may occur both in and out of the triatomic plane. These new features might explain the $2p\sigma_u$ and $2p\pi_u$ electron excitation in H_2, as presently observed. Since all this interpretation has been built on the generalization of the $He^{(+)}$-He rotational coupling, it is a ma-

jor concern to firmly establish the $2a'$-$3a'$, $1a''$ transition mechanism in a real triatomic analysis.

B. Triatomic picture

1. An extension of the electron promotion model to triatomic K-shell interaction

The outline of this section is as follows: We begin by describing the principles for building extended-correlation diagrams, which are then used for the analysis of the present ion-molecule collision mechanisms.

Basic concepts. The relevant spatial variables used herein are r,R, and γ which represent the H-H, the He-H_2 center-of-mass distances, and the $(\vec{r},\vec{R})$ angle, respectively. The visualization of the energy hypersurfaces requires that one of these variables be frozen. For this purpose it is easier to fix the angle γ and to build "correlation cubes" (strictly speaking square base prisms) for the particular symmetries C_{2v} ($\gamma=\pi/2$: isoceles triangle) and $C_{\infty v}$ ($\gamma=0$: linear conformation) of the triatomic point group. The basic idea of the building principle is to successively build a correlation diagram for each face of the cube and then draw the surfaces by continuity, using the conservation of the symmetries. This task is rendered easier since three faces [$r=0(1)$, $R\rightarrow\infty(2)$, $r\rightarrow\infty(3)$] of such a correlation cube correspond to diatomic limits.

C_{2v} symmetry (Fig. 14) (Table I). The foreground face (1) ($r=0$) corresponds to the He-He correlation diagram since He is the united atom of H_2. Similarly, the left-hand-side face (2) ($R\rightarrow\infty$) displays the H-H correlation diagram, together with the unchanged He atomic orbitals (AO). The background face (3) ($r\rightarrow\infty$) pertains to the three noninteracting atoms He, H_A, and H_B; therefore the displayed energy levels are just those of He and

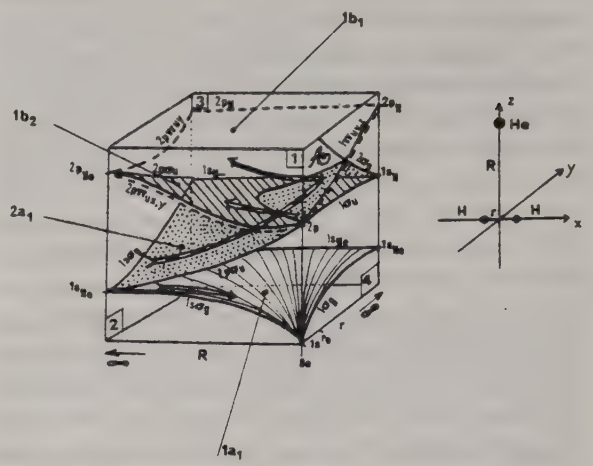


FIG. 14. Triatomic correlation diagram in the C_{2v} conformation ($\gamma=\pi/2$) $1a_1$ (lowermost surface), $2a_1$ (dotted surface), $1b_2$ (hatched surface), $1b_1$ ("transparent"). The intersection of the $2a_1$ and $1b_2$ surfaces is referred to as $\mathscr{C}$ in text. The dashed arrow shows the inelastic paths of the two DI-type processes associated with the promotion of the $2a_1$ surface as discussed in text. The DII process occurs as illustrated in Fig. 13 by filling the $1a_1$ vacancy (open arrow).

$H_{A,B}$ (doubly degenerate). The right-hand-side face (4) ($R\rightarrow 0$) is the only real triatomic case and deserves special attention. At large values of r, one can construct three linear combinations of the AO's which have a specific symmetry and nodal structure, e.g.,

$$1\sigma_g=\frac{1}{\sqrt{3}}(1s_{He}+\sqrt{2}1s_H)\,, \tag{2a}$$

$$1\sigma_u=1s_{H^-}\,, \tag{2b}$$

$$2\sigma_g=\frac{1}{\sqrt{3}}(1s_{H^+}-\sqrt{2}1s_{He})\,, \tag{2c}$$

where

$$1s_{H^\pm}=\frac{1}{\sqrt{2}}(1s_{H_A}\pm 1s_{H_B})\,.$$

TABLE I. Classification of atomic and molecular orbitals involved in the construction of the C_{2v} correlation cube according to the corresponding symmetry species. The numbers in brackets refer to the faces of the cube in Fig. 14.

Molecular orbital symmetry in the C_{2v} conformation	Diatomic molecular orbitals
a_1	$1\sigma_g(4)$, $1s_{He}(3)$, $1s_{He}(2)$, $1s\sigma_g(1)$, $2p\sigma_u(1)$ $1s\sigma_g(2)$, $1s_{H^+}(3)$, $2\sigma_g(4)$, $1\pi_{ux}(4)$
b_1	$1\pi_{uy}(4)$, $2p_{H\text{ or }He}(3)$, $2p\pi_{uy}(2)$, $2p\pi_{uy}(1)$
b_2	$1\sigma_u(4)$, $1s_{H^-}(3)$, $2p\sigma_u(2)$, $2p\pi_{ux}(1)$

The nodal structure of these MO's [Fig. 15(a)] implies the following correlation with the Be united atom AO's ($r \to 0$): $1\sigma_g \to 1s_{Be}$, $1\sigma_u \to 2p_{0BE}$, $2\sigma_g \to 3d_{0Be}$. It is seen that the doubly degenerate $2p_{\pm 1Be}$ AO should correlate with a $2p_{H\,or\,He}$ Rydberg orbital as $r \to \infty$; the corresponding MO should consequently cross the $2\sigma_g$ MO.

The next step consists of building the MO surfaces by turning around the cube and following by continuity the MO's of the same symmetry. As obviously seen in Fig. 14, the lowest MO surface $1a_1$ is obtained starting from the Be united atom and turning counterclockwise as: $1\sigma_g(4) \to 1s_{He}(3) \to 1s_{He}(2) \to 1s\sigma_g(1)$ (the index in brackets refers to the labeling of the face). Similarly, starting from the $2p_{Be}$ AO and following the $1\sigma_u(4) \to 1s_{H^-}(3) \to 2p\sigma_u(2) \to 2p\pi_{ux}(1)$ contour, defines the $1b_2$ MO surface. Another unambiguous determination of a MO surface ($1b_1$) is provided by the contour: $1\pi_{uy}(4) \to 2p_{H\,or\,He}(3) \to 2p\pi_{uy}(2) \to 2p\pi_{uy}(1)$ (dashed contour in Fig. 14). A problem arises for the construction of the $2a_1$ MO surface which is best described turning around the cube *clockwise*. Starting from the $2p_{Be}$ AO and following the contour: $2p\sigma_u(1) \to 1s\sigma_g(2) \to 1s_{H^+}(3) \to 2\sigma_g(4)$, one is unable to close the surface unless one follows the $1\pi_{uz}$ MO on face (4) after the $\mathscr{A}$ crossing ($r \to 0$). This situation depicts a typical *conical intersection:* indeed the $1\pi_{uz}$-$2\sigma_g$ $\mathscr{A}$ crossing is allowed only on the very face (4): $R = 0$. In the vicinity of this face, due to the lowering of the symmetry, this a_1-a_1 crossing is adiabatically avoided. This reflects the physical situation shown in Fig. 15: in case (a) ($R \to 0$ and $R < r$) the two nodal planes are distinct and correspond to the $3d\sigma$ correlation already discussed. In case (b) ($R \to 0$ and $R > r$) these two nodal planes have coalesced into the single nodal plane of a π_{uz} MO.

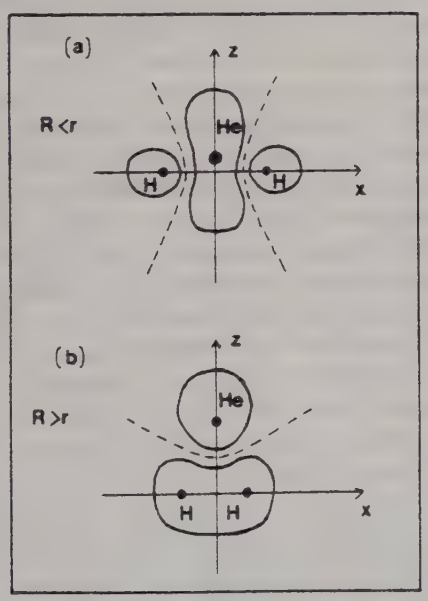


FIG. 15. The two cases ($R \to 0$ with $R < r$) (a) and ($R \to 0$ with $R > r$) (b) lead to the formation of a $d\sigma$ (two distinct nodal planes) and a πz (the two nodal planes have coalesced) molecular orbital, respectively.

$C_{\infty v}$ *symmetry* (Fig. 16) (Table II). Proceeding similarly to the preceding section, it is found that faces (1) and (2) of the correlation cube are the same in both conformations. Yet, in comparing Tables I and II, the same care should be exercised when associating the diatomic symmetry species with the triatomic ones. On face (3) ($r \to \infty$) a new situation occurs, since when $R = r/2$, the He atom coincides with one of the H atoms (say A) giving rise to the Li united atom. On both sides of this limit one obviously has the H_A-He correlation diagram. The energy levels of the other isolated H atom (B) remain unchanged. Finally on face (4) the building of the correlation diagram proceeds in exactly the same way as explained in relation to Eqs. (2). It should be stressed here that, because the He atom is constrained to lie on the H-H line in the $C_{\infty v}$ conformation, no conical intersection around the π_{uz}-$2\sigma_g$ ($\mathscr{A}$) crossing occurs. The construction of the lowest σ and π MO surfaces is achieved in the same way as discussed previously.

Excitation mechanisms. The common feature of the correlation cubes discussed in the $C_{2v}(C_{\infty v})$ con-

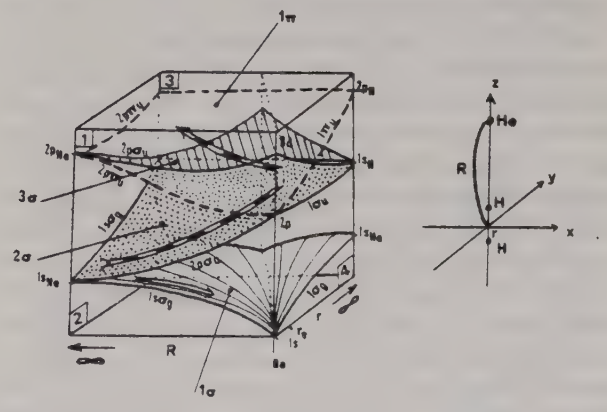


FIG. 16. Triatomic correlation diagram in the $C_{\infty v}$ conformation ($\gamma = 0$) 1σ (lowermost surface), 2σ (dotted surface), 3σ (hatched surface), 1π ("transparent"). It is noteworthy that for this symmetry the $\mathscr{C}$ crossing does not exist (compare with Fig. 14). The only remaining DI process (2σ-1π rotational coupling) is expected to be much weaker.

TABLE II. Classification of atomic and molecular orbitals involved in the construction of the $C_{\infty v}$ correlation cube according to the corresponding symmetry species. The numbers in parentheses refer to the faces of the cube in Fig. 16.

Molecular orbital symmetry in the $C_{\infty v}$ conformation	Diatomic molecular orbitals
σ	$1\sigma_g(4)$, $1s_{He}(3)$, $1s_{He}(2)$, $1s\sigma_g(1)$
	$2p\sigma_u(1)$, $1s\sigma_g(2)$, $1s_{H^+}(3)$, $1\sigma_u(4)$
	$2\sigma_g(4)$, $1s_{H^-}(3)$, $2p\sigma_u(2)$, $3d\sigma_g(1)$
π	$1\pi_u(4)$, $2p_{H \text{ or } He}(3)$, $2p\pi_u(2)$, $2p\pi_u(1)$

formations is the promotion of the $2a_1(2\sigma)$ MO surface correlated with the $1s\sigma_{gH_2}$ orbital. Therefore the diabatic II process would occur for the He^+-H_2 collision in both conformations: one of the $2a_1^2(2\sigma^2)$ electrons fills the initial vacancy in the bonding $1a_1(1\sigma)$ MO surface, whereas the other electron is excited into a Rydberg MO. The total symmetry of the triatomic molecular state should be conserved. This means that, for instance, in the C_{2v} symmetry only transitions of the type $(1a_1 2a_1^2)^2A_1 \rightarrow (1a_1^2 na_1)^2A_1$ are allowed. It is noteworthy that forbidden transitions for one conformation [e.g., $(1a_1 2a_1^2)^2A_1 \rightarrow (1a_1^2 1b_2)^2B_2$] may become allowed in the more general C_s conformation [e.g., $(1a'2a'^2)^2A' \rightarrow (1a'^2 3a')^2A'$ populating the $He(1s^2)+H_2^{+*}(2p\sigma_u)$ channel]. On the other hand, the occurrence of MO surface crossings is strongly dependent upon the conformation. Indeed, close to the C_{2v} conformation (Fig. 14) two types of mechanisms are revealed by the correlation cube: (i) transition of one and two electrons at the $2a_1$-$1b_2$ ($2a'$-$3a'$ in the more general conformation C_s) surface crossing $\mathscr{C}$; and (ii) transition of one and two electrons by rotational coupling near the contact of the $2a_1$-$1b_1$ (a'-$1a''$) surfaces ($R \rightarrow 0$ inside the intersection $\mathscr{A}$). We have just discovered the very primary mechanisms conjectured in our quasidiatomic analysis: the $2a'$-$3a'$ crossing would give rise to the excitation of $H_2^*(1s\sigma_g 2p\sigma_u)$, $H_2^{**}(2p\sigma_u^2)$. In fact this mechanism is only revealed within the triatomic view. On the other hand, the $2a'$-$1a''$ rotational coupling was already predicted in the quasidiatomic description and was shown (Sec. IV A) to populate $H_2^*(2p\pi_u)$, $He^*(1s2p)$, etc. The combination of both mechanisms also provides an interpretation of the $H_2^{**}(2p\sigma, 2p\pi)$ production. Actually, the consistency between this theoretical analysis and the present experimental data implies that the system evolves on the side of the $\mathscr{A}$ crossing where the $2a_1$ and $1b_1$ surfaces may come in contact. Furthermore, these two primary mechanisms are only active in the vicinity of the C_{2v} conformation and in particular they do not show up in the $C_{\infty v}$ conformation (Fig. 16). In a real collision the system is likely to explore a large range of γ angles. However, as discussed in Ref. 1, one can consider in the present energy range that $\vec{r}$ does not significantly vary around $\vec{r}_e$ the equilibrium distance of H_2. One can therefore draw cuts of the correlation MO hypersurfaces keeping r_e fixed. This is achieved by first making a cut at $r=r_e$ in the C_{2v} and $C_{\infty v}$ correlation cubes (Figs. 14 and 16) and then interpolating the a' (or a'') surfaces between these extreme cases. The resulting correlation cylinder (strictly speaking, a cylindrical sector) displayed in Fig. 17 reveals the above-discussed features in a new dimension. One notices especially the curve crossing $\mathscr{C}$ transforming into an avoided surface crossing (conical intersection) and the rotational coupling region $\mathscr{R}$. Typical paths associated with elastic scattering, $2p\sigma_u$ and $2p\pi_u$ excitations, for a rectilinear trajectory of the He projectile and a fixed target are illustrated on the same figure. An intersecting outcome of such pictures is provided by the relative position of the two principal transition regions $\mathscr{C}$ and $\mathscr{R}$. The $\mathscr{R}$ region can be reached only after passing diabatically through the $\mathscr{C}$ intersection seam. This is consistent with the experimental results, which show that excitation of the $2p\sigma_u$ orbital of H_2 appears at lower τ values than those required to excite the $2p\pi_u$ orbital. In the present description the MO surfaces correlated with the $2s_{He}$ and $2s\sigma_{gH_2}$ orbitals have been deliberately ignored. Qualitatively, this is suggested by the analogy with K shell-K shell atomic collisions where the related DI processes appear weakly at quite low energies.[26]

H_2^+-He collision. The availability of the triatomic $(HeH_2)^+$ correlation diagram suggests a reexamination of the H_2^+-He experimental data. One first notices that all electron-capture processes must

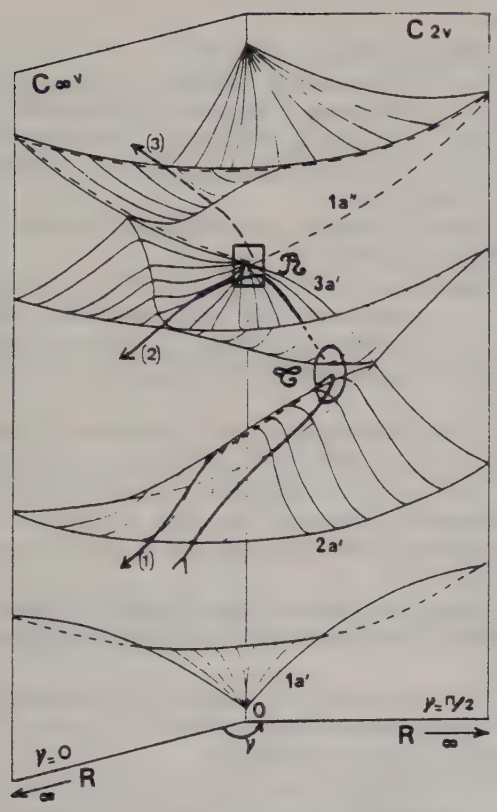


FIG. 17. Triatomic correlation diagram in the C_s conformation, for $r=r_e$, used for the description of an actual collision. The arrows represent examples of elastic scattering (1), electronic excitation following a transition at the $\mathscr{E}$ crossing (2), electronic excitation due to the $\mathscr{R}$ rotational coupling (3).

proceed through the $1a'^2 2a'$-$1a' 2a'^2$ primary jump. The weakness of the charge-exchange processes[5] is again related to the large energy gap between the lowest $1a'$ and $2a'$ MO surfaces which display no crossing. Consistently, the $H^*(2p)$ production, determined from Lyman emission, is essentially due to direct H_2^+ excitation as suggested by Van Zyl *et al.*[27] and proved by Jaecks *et al.*[28] Excitation of $2p_H$ electrons is accounted for in our model by the rotational coupling $2a'$-$1a''$ which populates the $H_2^+(2p\pi)$ state. Nevertheless, according to Jaecks *et al.*,[28] this process amounts to only 14% of direct H_2^+ excitation. Most of the H_2^+ excitation actually results in the population of the $H_2^+(2p\sigma_u)$ dissociative state as shown by numerous studies of the energy distribution of the H^+ fragments.[29] The often invoked Born approximation[29(a)] is unlikely to hold in the low keV energy range for the $1s\sigma_g \rightarrow 2p\sigma_u$ process having a $\sim$12-eV energy defect in the FC region. On the other hand, the predicted occurrence of the $2a'$-$3a'$ surface crossings would strongly enhance this electronic transition and provides therefore a better interpretation.

V. CONCLUSION

In this paper a detailed comparative study of the He-H_2 and He^+-H_2 collisions, in the moderate-energy range, has been reported. Both direct and charge-exchange channels have been investigated, providing an overall view of the most significant processes. The experimental results show that two regimes have to be considered. For *violent encounters* ($\tau \gtrsim 3$ keV deg) the excitation processes are very similar for both the He-H_2 and He^+-H_2 systems; the same highly selective mechanisms govern the population of direct and exchange channels involving one and two "2*p*" electrons. On the contrary, for *softer collisions* only the He^+-H_2 system displays a nonselective excitation of various overlapping Rydberg series. This comparison again shows the role of the initial $1s_{He}$ vacancy and provides the definite proof of the importance of DII processes in He^+-molecule collisions.

The similar behavior of the ionic and neutral systems for violent collision reflects one- and two-electron transitions proceeding through MO promotion and level crossings. This general interpretation, which stems from atom-atom studies, has been extended herein to atom-diatom cases. For this purpose a method for constructing diabatic MO diagrams of triatomic systems has been initiated. These diagrams (cubes and cylinder) establish that two main mechanisms of DI are to be considered, namely: (i) the $2a'$-$3a'$ MO surface crossing; and (ii) the $2a'$-$1a''$ rotational coupling (generalizing the $2p\sigma$-$2p\pi$ rotational coupling in atom-atom collisions). This interpretation framework consistently accounts for the experimental findings in the He-H_2, He^+-H_2, H_2^+-He series and can easily be extended to all systems involving initially only *K*-shell electrons. The next step in the theoretical endeavor will be the quantitative study of these mechanisms. Simultaneously, on the experimental side, effort should be devoted to obtain more detailed information for specific relative orientations of the intermolecular axes in order to demonstrate the effect of the quasimolecular symmetries.

[1]D. Dowek, D. Dhuicq, J. Pommier, Vu Ngoc Tuan, V. Sidis, and M. Barat, Phys. Rev. A 24, 2445 (1981).

[2]W. Lichten, Phys. Rev. 131, 229 (1963).

[3](a) D. G. Hopper, Int. J. Quantum Chem. Symp. 12, 305 (1978). (b) E. G. Jones, R. L. C. Wu, B. M. Hughes, T. O. Tiernan, and D. G. Hopper, J. Chem. Phys. 73, 5631 (1980). (c) R. L. C. Wu and D. G. Hopper, Chem. Phys. 57, 385 (1981).

[4](a) D. G. Hopper, J. Chem. Phys. 73, 3289 (1980); (b) 73, 4528 (1980).

[5]J. B. H. Stedeford and J. B. Hasted, Proc. R. Soc. London, Ser. A 227, 466 (1954).

[6]R. F. Stebbings, A. C. H. Smith, and H. Ehrhardt, J. Chem. Phys. 39, 968 (1963); D. W. Koopman, Phys. Rev. 166, 57 (1968).

[7]R. Browing, C. J. Latimer, and H. B. Gilbody, J. Phys. B 2, 534 (1969).

[8]R. C. Isler and R. D. Nathan, Phys. Rev. A 6, 1036 (1972); F. J. Eriksen and D. H. Jaecks, *ibid.* 36, 1491 (1976).

[9]G. H. Dunn, R. Geballe, and D. Pretzer, Phys. Rev. 128, 2200 (1962); R. A. Young, R. F. Stebbings, and J. W. McGowan, Phys. Rev. A 171, 85 (1968); B. Van Zyl, D. Jaecks, D. Pretzer, and R. Geballe, *ibid.* 158, 29 (1967).

[10]V. A. Gusev, G. N. Polyakova, V. F. Erko, Y. M. Fogel, and A. V. Zats, in *Sixth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Abstracts of Papers, Boston, 1969* (MIT, Cambridge, Mass., 1969), p. 809.

[11]A. V. Bray, D. S. Newman, and E. Pollack, Phys. Rev. A 15, 2261 (1977).

[12]W. L. Hodge, Jr., A. L. Goldberger, M. Vedder, and E. Pollack, Phys. Rev. A 16, 2360 (1977).

[13]Assuming that the electronic excitation is insensitive to isotopic substitution in the molecule, all the experimental data reported herein have been obtained using D_2 as a target. (Except when stated otherwise, the considered molecule will be referred to as "H_2" in the text.) Indeed, since the energy resolution in energy-loss measurements is proportional to the m_p/m_T ratio between the projectile and the target masses, respectively, the use of the heavier D_2 isotope is more advisable. The characteristic rotational and vibrational times of the molecule are, respectively, $t_R \approx 10^{-12}$ s and $t_v \approx 10^{-14}$ s.

[14]J. C. Brenot, D. Dhuicq, J. P. Gauyacq, J. Pommier, V. Sidis, M. Barat, and E. Pollack, Phys. Rev. A 11, 1245 (1975).

[15]T. E. Sharp, At. Data 2, 119 (1971).

[16]See, e.g.: (a) D. Dowek, J. Krutein, U. Thielmann, J. Fayeton, and M. Barat, J. Phys. B 12, 2553 (1979). (b) M. Barat, J. C. Brenot, D. Dhuicq, J. Pommier, V. Sidis, R. E. Olson, E. J. Shipsey, and J. C. Brownes, *ibid.* 9, 269 (1976).

[17]J. C. Brenot, J. Pommier, D. Dhuicq, and M. Barat, J. Phys. B 8, 448 (1975).

[18]M. Misakian and J. C. Zorn, Phys. Rev. A 6, 2180 (1972); A. Crowe and J. W. McConkey, Phys. Rev. Lett. 31, 192 (1973); K. Kölmann, J. Phys. B 11, 339 (1978); S. Strathdee and R. Browning, *ibid.* 12, 1789 (1979).

[19](a) K. Kirby, S. Guberman, and A. Dalgarno, J. Chem. Phys. 70, 4635 (1979). (b) C. Bottcher, J. Phys. B 7, L352 (1974); A. U. Kazi, *ibid.* 8, L262 (1975); C. Bottcher and K. Docken, J. Phys. B 7, L5 (1974).

[20]R. Morgenstern, M. Barat, and D. C. Lorents, J. Phys. B 6, L330 (1973).

[21]This feature also occurs in other K-shell–K-shell interactions, as will be discussed in a forthcoming publication.

[22](a) M. Barat, D. Dhuicq, R. Francois, R. McCarroll, R. D. Piacentini, and A. Salin, J. Phys. B 5, 1343 (1972). (b) V. Sidis, *ibid.* 6, 1188 (1973).

[23]Y. N. Demkov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 45, 195 (1963) [Sov. Phys.—JETP 18, 138 (1964)]; W. Meyerhof, Phys. Rev. Lett. 22, 1341 (1973).

[24]U. Fano and W. Lichten, Phys. Rev. Lett. 14, 627 (1965); M. Barat and W. Lichten, Phys. Rev. A 6, 211 (1972).

[25]M. Barat, D. Dhuicq, R. Francois, C. Le Sech, and R. McCarroll, J. Phys. B 6, 1206 (1973). See also Ref. 22(a).

[26]J. P. Gauyacq, J. Phys. B 9, 2289 (1976).

[27]B. Van Zyl, D. Jaecks, D. Pretzer, and R. Geballe, Phys. Rev. 136, 1561 (1964).

[28]D. H. Jaecks, W. de Rijk, and P. J. Martin, in *Seventh International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Abstracts of Papers, Amsterdam, 1971* (North-Holland, Amsterdam, 1971), p. 424.

[29](a) J. Los, and T. R. Govers, in *Collision Spectroscopy,* edited by R. G. Cooks (Plenum, New York and London, 1978), p. 289. (b) J. Durup, P. Fournier, and Pham Dong, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 2, 311 (1969).

ARTICLE III

EXCITATION ELECTRONIQUE DANS LES COLLISIONS He^+, He-CO , NO

AUX ENERGIES MOYENNES

COLLISION SPECTROSCOPY OF THE He-, He^+-CO, NO SYSTEMS

D. Dowek, D. Dhuicq and M. Barat
Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Bât. 351, Université Paris-Sud, 91405 ORSAY Cedex
FRANCE

We present a comprehensive investigation of the He^+-CO, NO and He-CO, NO collisions in the $0.5 < E_{Lab} < 3$ keV energy range. The comparison of ionic and neutral systems allows to determine the excitation mechanisms that are common or specific to each case. In the course of this study new states of the CO^+ and NO^+ molecular ions were discovered. The previously proposed excitation mechanisms : (i) direct Demkov-type transitions populating the exothermic charge exchange channels (ii) molecular orbital (MO) promotion giving rise to MO crossings and subsequent electron transitions (iii) two-electron transitions leading to direct excitation and charge exchange processes in the ionic systems, are also found to apply to the present case, and confirm their generality.

I. INTRODUCTION

This paper is the third in a series investigating the direct and charge exchange processes in atom-diatom collisions. The qualitative interpretation of the excitation mechanisms in He^+-N_2 and O_2 collisions[1] was based on the extrapolation of the knowledge accumulated previously from ion-atom collisions. The comparison of the simple neutral He-H_2 and ionic He^+-H_2 systems[2] established that three types of mechanisms govern inelastic processes in such collisions in the medium energy range ($0.5 < E < 3$ keV). Common to both neutral and ionic systems, crossings between molecular orbital (MO) surfaces occur, at which electron transitions are favored. This regime is generally found for hard collisions ($\tau = E\theta > 1.5$ keV deg.) where the relevant crossings arise because of the molecular orbital promotion (diabatic I mechanism,[3] DI). Specific to the ionic He^+-BC systems, the initial vacancy in the $1s_{He}$ orbital becomes an inner vacancy in the quasi molecule ; this implies that the incident channel is a core excited configuration of the quasi molecule, which crosses an infinite series of Rydberg states with filled cores. This mechanism referred to as diabatic II (DII) mechanism[3] is efficient for soft collisions, i.e. $\tau < 1$ keV deg. Finally in He^+-BC collisions a *direct* transition[1,2] populates the near resonant channels and in particular the exothermic charge exchange channels.

In this paper we extend our previous work[1,2] to collisions of the He and He^+ projectiles with CO and NO asymmetric targets. Our objectives were to study

(i) hetero nuclear targets

(ii) the role of the $1s_{He}$ vacancy in complex systems by the comparison of ionic and corresponding neutral collision systems

(iii) wether the dominant excitation of endothermic versus exothermic charge exchange channels, found for the He^+-N_2, O_2, H_2 systems, is a common feature of all the He^+ target collisions,

(iv) to assess the ability of collision spectroscopy to explore highly excited states of molecular ions.

Most material available in the literature on the $He^{(+)}$-CO and NO collisions is devoted to the charge exchange process. In the medium energy range large total electron capture cross sections have been measured by several authors[4,5] : $\sigma_{EC} \simeq 0.7\ 10^{-15}cm^2$ for the He^+-CO and $\sigma_{EC} \simeq 1.10^{-15}cm^2$ for the He^+-NO collisions. This suggests that a near resonant electron

capture process occurs in the He^+-CO and NO collisions. These authors were not able to identify the CO^{+*}(NO^{+*}) excited states involved in this electron capture process. However, from the measurement of the relative abundance of the C^+,O^+,CO^+(N^+,O^+,NO^+ resp.) products[6,7] it was inferred that the molecular ion were formed dominantly in dissociative or predissociative states.

The energy loss measurements presented in Sec. III.B for He^+-CO and Sec. IV.B for He^+-NO allow us to locate the relevant molecular ion states in the Franck-Condon (FC) region. These energy loss measurements are carried out as a function of scattering angle θ and thus provide a determination of the relative probabilities of all direct excitation and charge exchange inelastic processes. Similar measurements are reported for the parent He-CO, NO systems (Sec. III.A and IV.A) in order to firmly establish the basic similarities and differences of the excitation mechanisms involved in ionic and neutral $He^{(+)}$-BC collisions.

II. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Identification of the various direct excitation and charge exchange processes is achieved by measuring the characteristic energy losses undergone by the scattered He or He^+ projectile. The experimental set ups have been described elsewhere.[1,8] Briefly a focused He^+ beam is produced from a discharge ion source (and passed through a charge exchange cell filled with He if a fast He neutral beam is needed) and directed into the collision chamber. The neutral particles scattered at a given angle are energy analysed using a time of flight (TOF) technique (energy resolution $\Delta E \simeq 0.3$ eV at $E = 1$ keV). The scattered ions can be energy analysed using the TOF method, or pass through a 127° electrostatic analyzer. From the relative areas under the peaks of the energy loss spectra (ELS), the relative probability for a given process is determined. The relative calibration of direct excitation and charge exchange processes is required to determine these probabilities for the He^+-CO, NO ionic systems. This is achieved by measuring the total number of scattered particles (N + I) with the electrostatic analyzer voltage off and the number of neutrals (N) with the analyzer voltage on. Experimental difficulties arise for the determination of this N/N+I ratio at small scattering angle ($\theta < 1°$), due to the angular spread of the incident beam. This deficiency of the experimental technique hinders accurate relative probabilies measurements at small reduced angle τ.

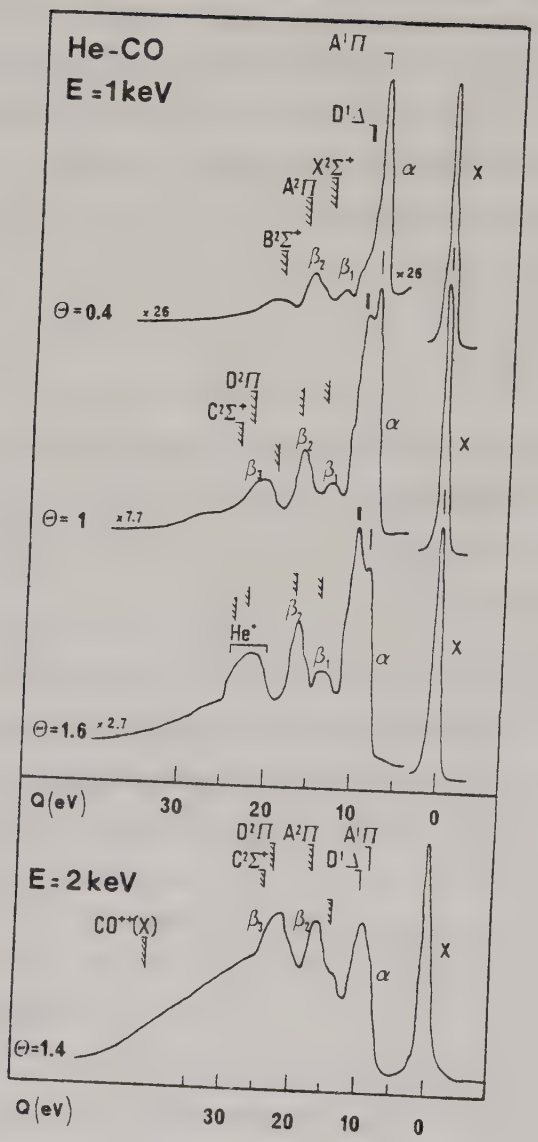


FIGURE 1. ELS of scattered He from He-CO collision as a function of scattering angle θ . The peaks labelled X, α, β_1, β_2,β_3, refer to elastic scattering (X) and excitation of electronic states of CO (see text and table I-A for the identification of the molecular states)

In some cases, the reduced differential cross sections $\rho(\tau) \simeq \sigma(\theta).\theta.\sin\theta$ have also been determined.

III. EXPERIMENTAL RESULTS : $He^{(+)}$-CO collisions.

A. He-CO neutral system

1. Energy loss spectra

Typical energy loss spectra (ELS) are displayed in Figure 1. Beside elastic scattering (X), four inelastic structures labeled (α_1, β_1, β_2, β_3) reveal the excitation of singly and doubly excited states of the CO target. It is noteworthy that the first electronic state of CO ($a^3\Pi$, Q = 6 eV) is not observed : this is in agreement with the Wigner spin conservation rule which will therefore be assumed to hold. The structures can be identified as follows (see Table 1.A).

α : 7 < Q < 11 eV. Using the CO potential energy curves[9] in the Franck Condon (FC) region, one can identify the double structure α as the excitation of the $A^1\Pi$ ($Q \cong 8.4$ eV) and the $D^1\Delta$ (or $I^1\Sigma^-$) ($Q \cong 9.8$ eV) valence states.

β_1 : 11 < Q < 14 eV. This peak corresponds to the weak excitation of the ($5\sigma \rightarrow n\ell\lambda$) Rydberg series converging to the $CO^+(X^2\Sigma^+)$ limit.[10]

β_2 : 14 < Q < 18.5 eV. Structure β_2 is attributed to the excitation of the Rydberg states converging to the CO^{+*} ($A^2\Pi$) limit, characterized by the excitation of a (1π) electron. In particular, the energy loss which corresponds to the maximum of the β_2 peak can be associated with the $(1\pi)^1\Sigma^+ \rightarrow (n\delta)^1\Pi$ Rydberg series.[10]

β_3 : 20 < Q < 25 eV. The β_3 broad peak having its maximum around $Q_{max} = 22$ eV is ascribed to the excitation of a series of CO^{**} autoionizing states involving the excitation of two core electrons : this series converges to the CO^{+*} ($D^2\Pi$) ($Q \cong 22.7$ eV) and CO^{+*} ($C^2\Sigma^+$) ($Q \cong 24$ eV) limits (Ref. 11). The absence of significant structure around 20 eV, where the CO^{+*} ($B^2\Sigma^+$) ionic state lies, shows that the excitation of the electrons belonging to the 4σ molecular orbital does not occur. This β_3 structure might also be ascribed to direct excitation of singlet states of He (20.1 < Q < 24.6 eV) although in such a case, one would expect to observe He^* structure owing to the energy resolution in the ELS.

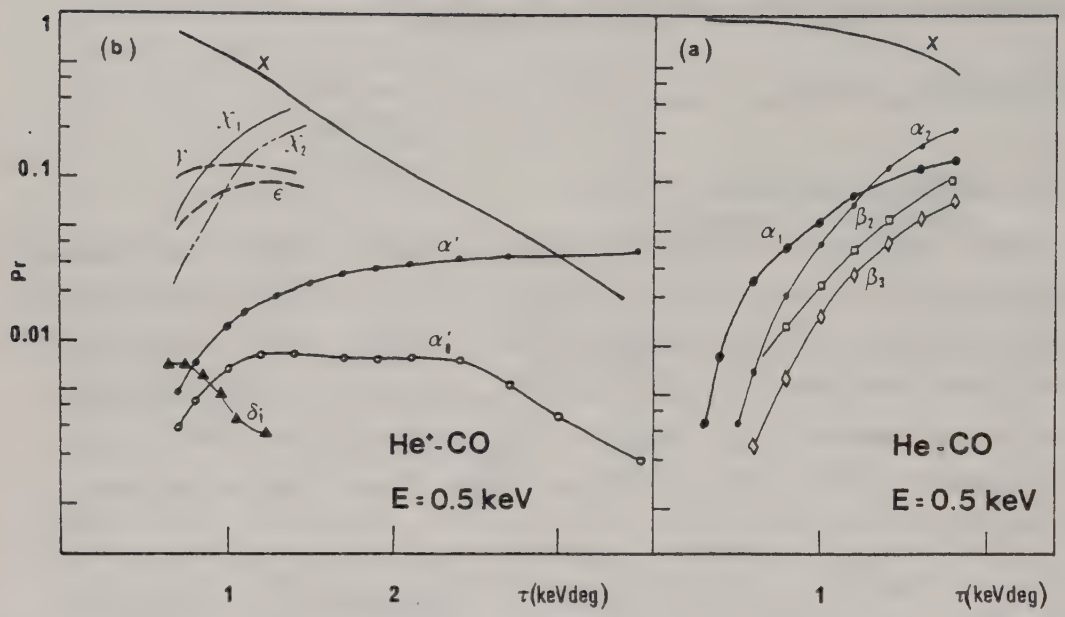


FIGURE 2. (a) Relative probabilities P_r of electronic excitation of CO by He impact at E = 0.5keV, as a function of the reduced angle τ. X refers to elastic scattering and $\alpha_1, \alpha_2, \beta_2, \beta_3$ refer to the various electronic excited states of CO. The identification is given in the text and in table I-A.

(b) Relative probabilities P_r for direct excitation (α'_0, α') and electron capture (γ, ε, δ, χ_1, χ_2) processes in He^+ - CO collision at E= 0.5 keV, as a function of the reduced angle τ. In order to clarify the presentation of the data, several charge exchange channels which display similar τ and E dependence have been summed for the following energy loss slices :

χ_1 : 5 < Q < 12eV . χ_2 : 12 < Q < 17eV. χ_3 : Q > 17 eV

δ stands for the sum of all exothermic channels

At large reduced angle ($\tau \cong 4$ keV. deg) a broad tail spreads out between 25 and 40 eV where the CO^{++} limit lies.

Spectroscopic analysis of optical emissions resulting from He-CO collision[12] performed in this energy range shows that a substantial population of the $CO^+(A^2\Pi)$ state is observed : this is probably related to the strong excitation of autoionizing CO^{**} states above the $CO^+(A^2\Pi)$ limit, which may decay as :

$$CO^{**}((1\pi)^2(5\sigma)^2(2\pi)(n\ell\lambda)) \rightarrow CO^+(A^2\Pi\ (1\pi)^3(5\sigma^2)) + e.$$

(The optical results also display weak lines from triplet He states : if as stated above the spin conservation rule is valid, these triplet He lines should not be produced by direct excitation of the projectile, but more probably result from the $He(2^3S)$ state which is a component of the incident beam in these experiments.[12])

2. Relative probabilities of collision processes

The excitation probabilities for elastic scattering and inelastic processes as a function of the reduced angle τ are shown in Figure 2a and 3a for E = 0.5 keV and E = 1 keV. They are defined by :

$$P_i(\tau) = \frac{I_i(\tau)}{I_{el}(\tau) + \sum_i I_i(\tau)} \qquad (1)$$

where $I_i(\tau)$ stands for the area under the peak i and I_{el} stands for the area under the elastic peak. The relative probabilities increase with increasing τ for all inelastic processes. Those which correspond to the excitation of valence states (α) reach a maximum around 1 keV.deg and 1.5 keV., whereas those associated with doubly excited states keep on increasing in the observed τ range, reaching a plateau around $\tau = 4$ keV. deg at E= 2 keV.

B. He^+-CO collisions

Now we turn to the data for the ionic He^+-CO system.

1. Energy loss spectra : direct excitation

The energy analysis of the scattered He^+ projectiles enables the identification of the CO excited states. Figure 4 shows that the $CO(a^3\Pi)$ state (α'_o Q $\cong$ 6 eV) now appears among the other singly excited states of CO (α'). This is consistent with the fact that no spin selection rule prevents this state from being excited. At low reduced angle excitation of the Rydberg

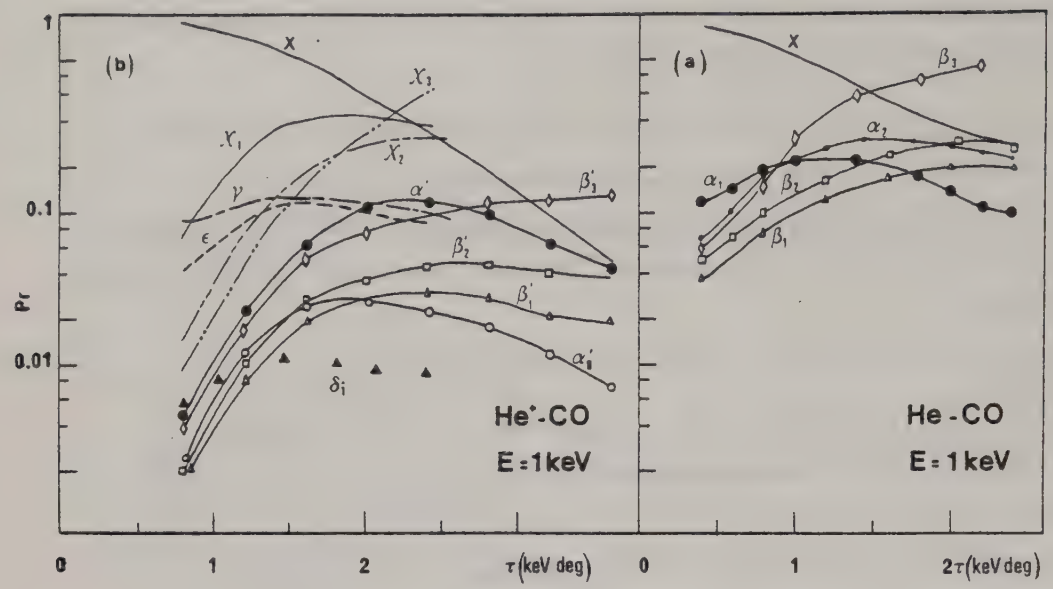


FIGURE 3 . (a) Relative probabilities P_r of electronic excitation of CO by He impact at E = 1keV, as a function of τ. X refers to elastic scattering and α_1, α_2, β_1, β_2, β_3 refer to the various electronic states of CO (see text and table I-A).

(b) Relative probabilities P_r for direct excitation (α'_0, α', β'_1, β'_2, β'_3) and electron capture (γ, ϵ, δ, χ_1, χ_2, χ_3) processes in He^+ - CO collision at E= 1keV. χ_1, χ_2 and χ_3 are defined in figure 2 (b).

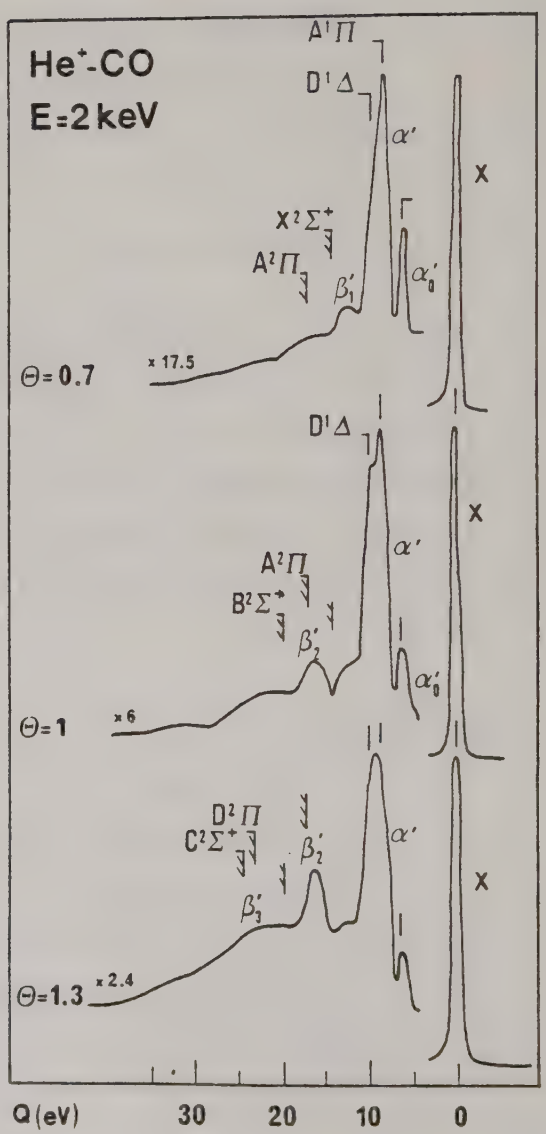


FIGURE 4 . ELS of scattered He^+ from He^+ - CO collision as a function of scattering angle θ. (see text and table I-B for the identification of the molecular states).

series (β_1') converging to the $CO^+(X)$ ground state dominates the Q > 11 eV energy loss range, whereas for larger τ values ($\tau \geq 2$ keV deg.) the two β_2' (14 < Q < 18.5) and β_3' (20 < Q < 25 eV) structures involving $CO^+(A^2\Pi)$ and $CO^+(D^2\Pi)$ excited ionized limits become increasingly dominant. The behavior of both β_1' and β_2' is therefore similar to what was observed for the He-CO neutral system (see Table 1.B).

2. Energy loss spectra : electron capture processes

The energy analysis of the scattered neutralized He projectiles enables the identification of the CO^+ excited states, with or without simultaneous He excitation. At low energy E<500 eV and small scattering angle $\theta < 0.5°$ a single peak γ is observed which corresponds to a near resonant charge exchange process (Fig. 5). Three electronic states of CO^+ discussed in the literature may contribute to this process namely the $C^2\Sigma^+$, $D^2\Pi$ and $^2\Delta$ states[11,13]. The measured FWHM of the γ peak ($\delta E \cong 1.5$ eV) favors the identification of the $C^2\Sigma^+$ state since the $D^2\Pi$ and $^2\Delta$ curves exhibit a more repulsive shape that the $C^2\Sigma^+$ curve[13] which would give rise to a broader FC distribution ($\delta E \cong 3$ eV) and 4 eV respectively).

When the reduced angle increases, other charge exchange channels show up : the salient feature of the spectra is the strongly unbalanced excitation of exothermic and endothermic channels, similar to our earlier results for the He^+-N_2 , O_2, H_2 collisions.[1,2] In both cases the excitation of endothermic charge exchange channels dominates the excitation of the exothermic ones.

i. Exothermic channels Q< 0

A part from the $C^2\Sigma^+$ and $D^2\Pi$ CO^+ states which lie close to resonance the ELS displayed in Figure 5 show that electron capture processes populate three exothermic channels which are unambiguously identified :

$$He(1s^2) + \begin{cases} CO^+(B^2\Sigma^+) & \delta_1 & Q \cong -4.9 \text{ eV} \\ CO^+(A^2\Pi) & \delta_2 & Q \cong -7.5 \text{ eV} \\ CO^+(X) & \delta_3 & Q \cong -10.6 \text{ eV} \end{cases}$$

The relative intensity of these channels remains small.

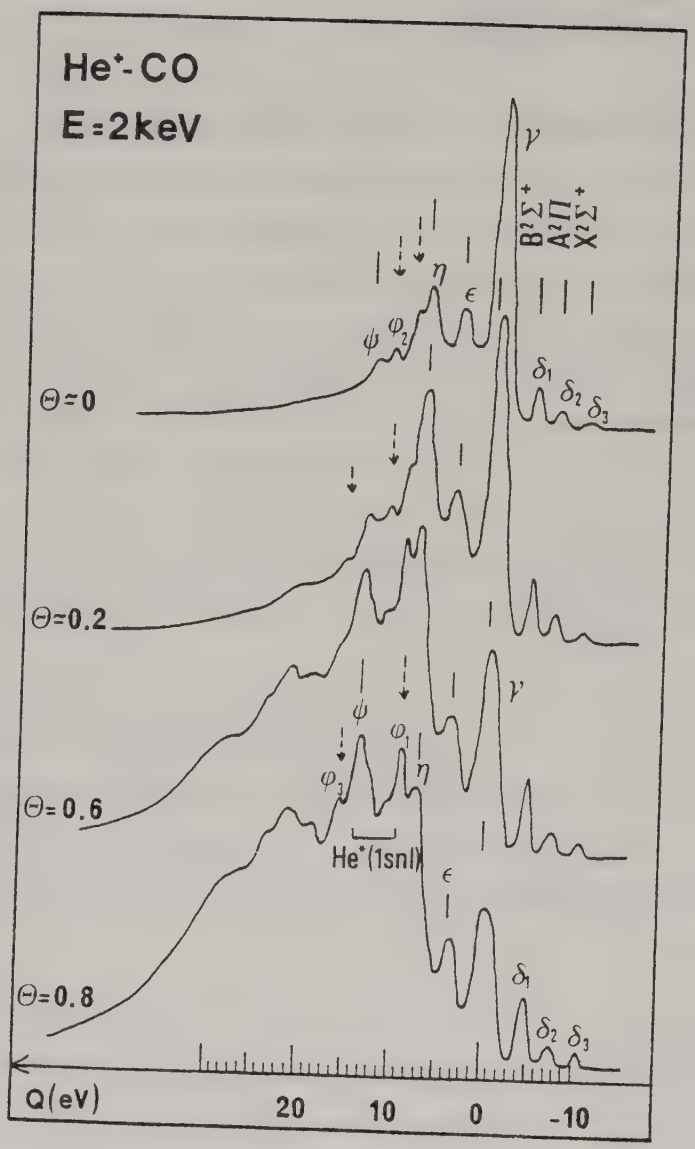


FIGURE 5. ELS of scattered neutral He from He^+- CO collision as a function of scattering angle. (see text and table I-B for the identification of the molecular states). The dashed arrows correspond to new states of CO^+ the identification of which is discussed in the text.

ii. Endothermic channels : Q > 0

A number of endothermic channels are excited and their relative intensity strongly increases with increasing E and τ. Identification of these structures requires a detailed knowledge of the CO^+ excited states which lie at least 25 eV above the CO(X) state in the FC region. The available experimental data in the 25-40 eV energy region consist of absorption spectra of CO obtained by electron synchrotron radiation[14], weak excitation of "forbidden" bands in photoelectron spectra[15] and detection of fragment ions produced by dissociative ionization[13,16] of CO. The accurate identification of the CO^{+*} states which could be deduced from these data remains limited. Furthermore the theoretical predictions of such states are even more scarce although / configuration interaction CNDO/INDO calculations have been performed which determine the vertical ionization potentials of few CO^+ states in the 25-38 eV energy range.[11]

When possible, the identification of the charge exchange processes was based on the above data. Otherwise, new CO^{+*} states are proposed to explain our experimental results. In this context, the following identification can be made (Table I.B).

$$He(1s^2) + \begin{cases} CO^+(F^2\Sigma^+) & \varepsilon & Q \cong 3.2 \text{ eV} & \Delta E \cong 27.8 \text{ eV (Ref. 11,13)} \\ CO^+(^2\Sigma^+) & \eta & Q \cong 7.2 \text{ eV} & \Delta E \cong 31.8 \text{ eV (Ref. 11)} \\ CO^+((3\sigma)^{-1},{}^2\Sigma^+) & \psi & Q \cong 13 \text{ eV} & \Delta E \cong 37.6 \text{ eV (Ref. 11)} \end{cases}$$

(Δ E stands for the energy position of the considered CO^{+*} state above the $CO(^1\Sigma^+)$ ground state in the FC region.) It is noteworthy that these energy loss measurements constitute the first experimental data showing strong resolved excitation of the $CO^+(F\ ^2\Sigma^+)$ ($\Delta E \cong 28$ eV) and $CO^+(^2\Sigma^+)$ ($\Delta E \cong 31.8$ eV) ionic states.

Three additional peaks located at Q ≅ 8.6 eV (ϕ_1), Q ≅ 10.5 eV (ϕ_2), and Q ≅ 15.5 eV (ϕ_3) (± 0.2 eV) energy losses are observed.

As a reasonable guess, these peaks can be attributed to the excitation of CO^{+*} states. Accordingly, their energy positions in the FC region are : $\Delta E \cong 33.2$ eV, 35 eV and 40.1 eV (± .2 eV) respectively. Except for the $CO^+((3\sigma)^{-1},{}^2\Sigma^+)$ (ψ) state, there are no other CO^+ states which differ by a single electron from the CO ground state in this energy range. Consequently the CO^{+*} states associated with peaks ϕ_i most probably arise from electronic configurations which differ by *two* electron from the CO ground state as do the $CO^+(F^2\Sigma^+)$(ε) and $CO^+(^2\Sigma^+)$ (η) states. In particular, these electronic configurations should be obtained by rearranging two electrons from the 4σ, 1π and/or 5σ outermost CO molecular

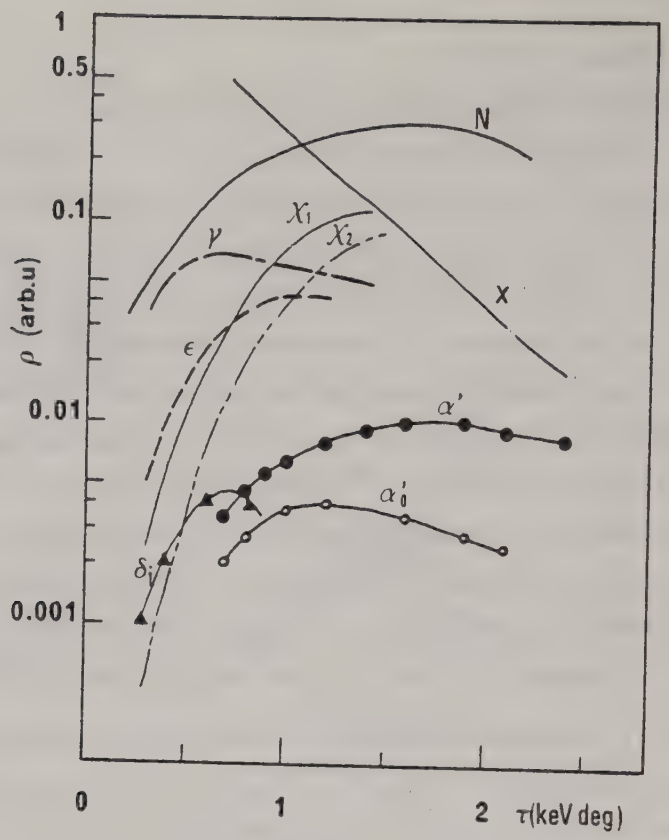


FIGURE 6. Reduced differential cross sections for the He^+- CO collision at E = 0.5keV, as a function of τ. The curves labelled X and N refer to the elastic scattering and the sum of all charge exchange processes respectively. γ, ε, δ, X_1, X_2, α'_0, α' refer to the various inelastic channels defined in the text and in table I-B.

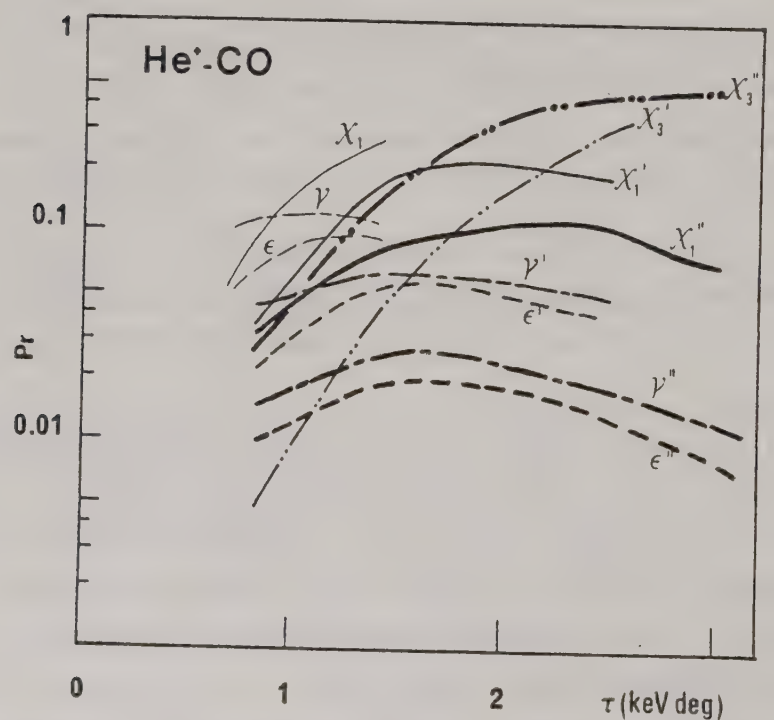


FIGURE 7. Energy dependence of the relative probabilities associated with some typical charge exchange channels defined in the text and in table I-B. The light curves (γ, ε, X_1,), intermediate curves (γ', ε', X_1', X_3') and thick curves (γ'', ε'', X_1'', X_3'') correspond to E= 0.5 keV, 1keV and 2keV respectively.

orbitals : such states can be labelled : $CO^{+*}(\left[(4\sigma)^2\ (1\pi)^4\ (5\sigma)^2\right]^{-2}n\ell\lambda)$.

Peaks ψ and ϕ_2 can alternatively be ascribed to the electron capture process into excited states of He :

$$He^+\ (1s) + CO(X) \rightarrow He^*(1sn\ell) + CO^+(X) \qquad 9.2 < Q < 14\ eV$$

which partially overlap the discussed energy loss range. Observation of He lines in optical studies of He^+-CO collisions[17] could be an indication of the occurrence of this process. However, the simultaneous excitation of both He *and* CO^+ can also account for the optical results. The latter process certainly contributes to the broad structures ($Q \cong 17$-40 eV) superimposed on the tail corresponding to the transfer ionization,

$$He^+\ (1s) + CO(X) \rightarrow He(1s^2\ {}^1S) + CO^{++} + e \qquad Q \cong 16\ eV\ .$$

3. Relative probabilities of the collision processes

The relative probabilities for direct and exchange processes defined by formula (1) are displayed in Figure 2b and 3b. Figure 6 shows the corresponding reduced differential cross sections (DCS) as a function of the reduced angle τ at E = 0.5 keV.

The salient feature of these data is the dominance of electron capture processes. The near resonant charge exchange process (γ) is found to be dominant for the small τ values ($\tau \leq 0.5$ keV.deg) and/to slowly decrease with increasing τ at a given energy. The ε charge exchange channel behaves very similarly whereas the other endothermic channels (χ_1, χ_2, χ_3) increase strongly with increasing τ and become dominant for $\tau > 0.8$ keV deg. at E = 1 keV.

The exothermic charge exchange process remains very weak, consistent with optical data[17] which show that the measured absolute cross sections for the $CO^+(A \rightarrow X)$ ($\sigma = 3.10^{-17}$ cm^2 at E = 1 keV) and the $CO^+(B \rightarrow X)$ ($\sigma \cong 1.7.10^{-17}$ cm^2 at E = 1 keV) transitions are very weak compared with the total charge exchange cross section (10^{-15} cm^2). However, the relative importance of the $CO^+(A^2\Pi)$ and $CO^+(B^2\Sigma^+)$ production ascribed to electron capture process ($\sigma_{A2\Pi} > \sigma_{B2\Sigma^+}$) in the optical investigation is in disagreement with the present data which show a preferential excitation of the ($He(1s^2) + CO^+(B)$) exothermic channel. This apparent disagreement may be due to other processes such as direct ionization, simultaneous excitation of He and CO^+ etc... which are included in the optical measurement but not in our data.

Figure 7 displays the energy dependence of the relative probabilities of excitation of some charge exchange channels. The importance of channels

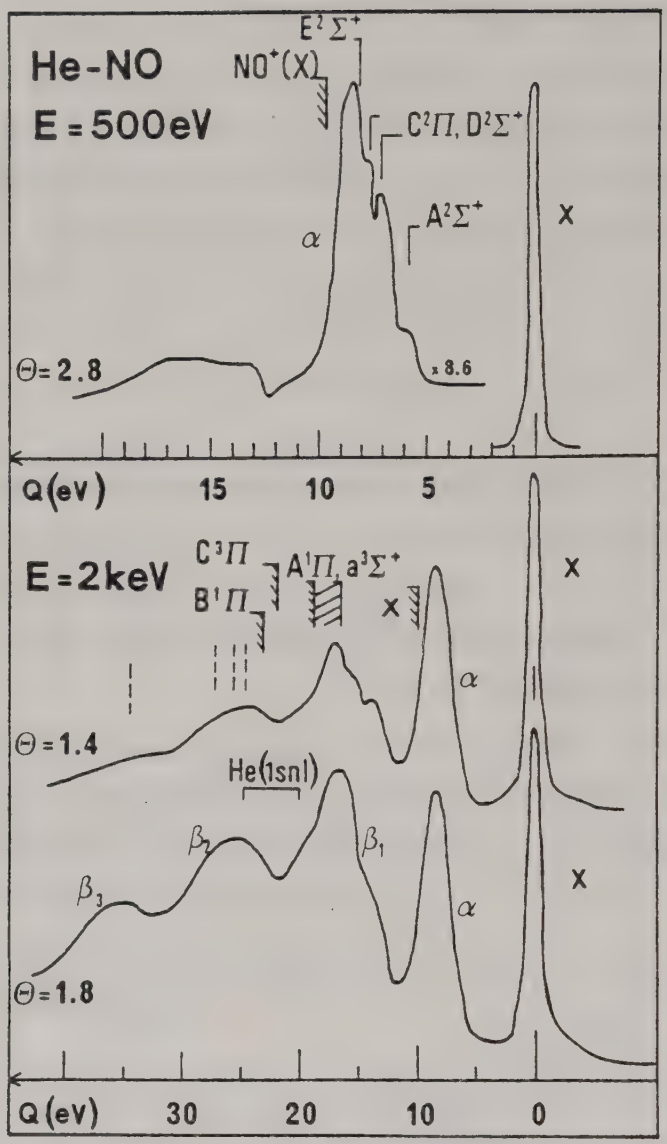


FIGURE 8. ELS of scattered He from He-NO collision as a function of scattering angle θ. The peak labelled X, α, β_1, β_2, β_3, refer to elastic scattering (X) and excitation of electronic states of NO (see text and table II - A for the identification of the molecular states).

γ, ε, χ_1 decreases with increasing energy, contrasting with the increasing importance of the doubly excited and transfer ionization channels.

The relative probabilities of the direct excitation of CO valence states (α') exhibit a flat maximum around τ = 2 keV deg whereas those associated with excited Rydberg series (β_1', β_2', β_3') slowly increase with τ. The relative importance of these direct excitation channels slowly increases with increasing energy.

Inspection of the present data shows that in the medium energy range the near resonant and endothermic charge exchange processes γ and χ_i respectively provide the major contribution to the production of CO^+ excited states. These CO^{+*} states are located in the 24.6-60 eV energy range above the CO(X) ground state in the FC region. The connection of these data with the measurements of the relative abundance of C^+, O^+ and CO^+ ions in the He^+-CO collision[6] : $I_{C+} >> I_{O+} >> I_{CO+}$ shows that these CO^+ excited states are mainly dissociative or predissociative states. Besides, the comparison of the present results with the data for ionization and fragmentation of CO by photon [15a] and keV electron impact[16a] ($4.4 < I_{C+}/I_{CO+} < 25.5$ % and $0.05 < I_{O+}/I_{CO+} < 24$ %) indicates that the He^+ ion impact provides complementary information on the excited states of CO^+ in the 20-60 eV energy range.

IV. EXPERIMENTAL RESULTS : $He^{(+)}$-NO COLLISIONS

Now we shift to the He and He^+-NO collisions. As before the idea is to compare the neutral and ionic systems.

A. He-NO collisions

1. Energy loss spectra

Figure 8 shows that one and two electron excited states of the NO target are produced by the collision. We have excluded from consideration the quartet NO states which should not be excited according to the spin conservation rule. The observed structures are identified as follows (see Table 2A).

α : $6 \leqq Q \leqq 10$ eV. Using the NO potential energy curves[18] in the FC region, we ascribe this structure to the excitation of the $C^2\Pi$ and/or $D^2\Sigma^+$ ($Q \cong 6.8$ eV), $E^2\Sigma^+$, $F^2\Delta$ ... ($Q \cong 8$ eV) Rydberg states of NO. It is noteworthy that the $A^2\Sigma^+$ first state of this series is very weakly excited. The step observed at Q = 7.5 eV is probably due to the excitation of the $B^2\Pi$

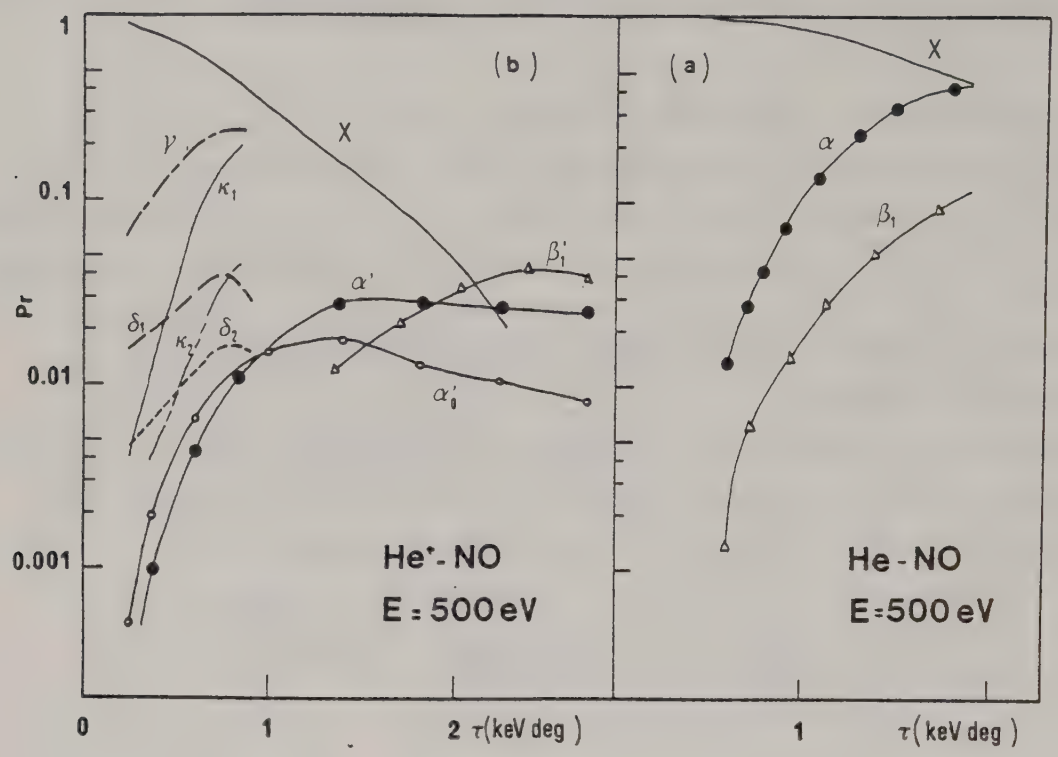


FIGURE 9. (a) Relative probabilities P_τ of electronic excitation of NO by He impact at E= 0.5keV, as a function of τ. X refers to elastic scattering and α, β_1, refer to the electronic excited states of NO. The identification is given in the text and in table II-A.

(b) Relative probabilities P_τ for direct excitation (α'_0, α', β'_1) and electron capture (γ, δ_1, δ_2, κ_1, κ_2) processes in He^+ - NO collision at E = 0.5 keV, as a function of τ. In order to clarify the presentation of the data, several charge exchange channels which display similar τ and E dependence have been summed for the following energy loss slices :

κ_1 : 3 < Q< 10eV . κ_2 : 10< Q< 18eV κ_3 : Q> 18eV . γ stands for the sum of the γ_i charge exchange channels probabilities.

valence state.

β_1 : 12 < Q < 20 eV. This broad structure which displays three maxima (Q ≅ 13 eV, Q ≅ 15.5 eV, Q ≅ 17 eV) corresponding to the excitation of core excited Rydberg[19] series converging to the various ($a^3\Sigma^+$, $b^3\Pi$,... $A^1\Pi$) NO^+ limits.[20]

β_2 : 22≦ Q≦ 32 eV, β_3 : 32≦Q ≦ 40 eV. Appropriate data to identify these structures is not present in the literature. We suggest that the β_2 and β_3 peaks correspond to series of doubly excited states of NO, converging to the core excited NO^+ limits (ΔE ≅ 24.6 eV, 25.1 eV, 26.2 eV, 34.5 eV in the FC region) discussed in Sec. IV.B.2

The absence of significant structure around 22-23 eV where the NO^{+*} ($C^3\Pi$, $B^1\Pi$) states lie suggests that the 4σ core electrons are not excited during the He-NO collision, similarly to the He-CO case.

No structure is observed in the 20-24.6 eV energy loss range indicating the absence of He excitation.(cf He-CO).

2. Relative probabilities

The relative probabilities of elastic scattering (X), excitation of the low lying excited NO states (α) (Q < 11 eV) and excitation of the various Rydberg series (β_1, β_2, β_3) as functions of the reduced angle τ at E = 0.5 keV and 1 keV are displayed in Figure 9a and 10a respectively.

$P_\alpha(\tau)$ probability reaches its maximum around τ = 1.5 keV. deg at E = 1 keV, whereas the $P_{\beta_i}(\tau)$ curves associated with the higher excited Rydberg series increase with increasing τ and then become constant at τ ≅ 2.5 keV.deg. This behavior is very similar to the He-CO collision (Fig. 2(a), 3(a)).

B. He^+ -NO Collisions

1. Energy loss spectra : direct excitation

At low reduced scattering angle (τ < 1 keV deg) the ELS (Fig. 11) show that the lowest $A^2\Sigma^+$ and/or a $^4\Pi$ excited states of the target[18] (Q ≅ 6 eV) are prominently excited in contrast with the neutral He-NO system. When τ increases, the relative intensity of this 6 eV peak decreases and the excitation of the Rydberg series converging to the $NO^+(X)$

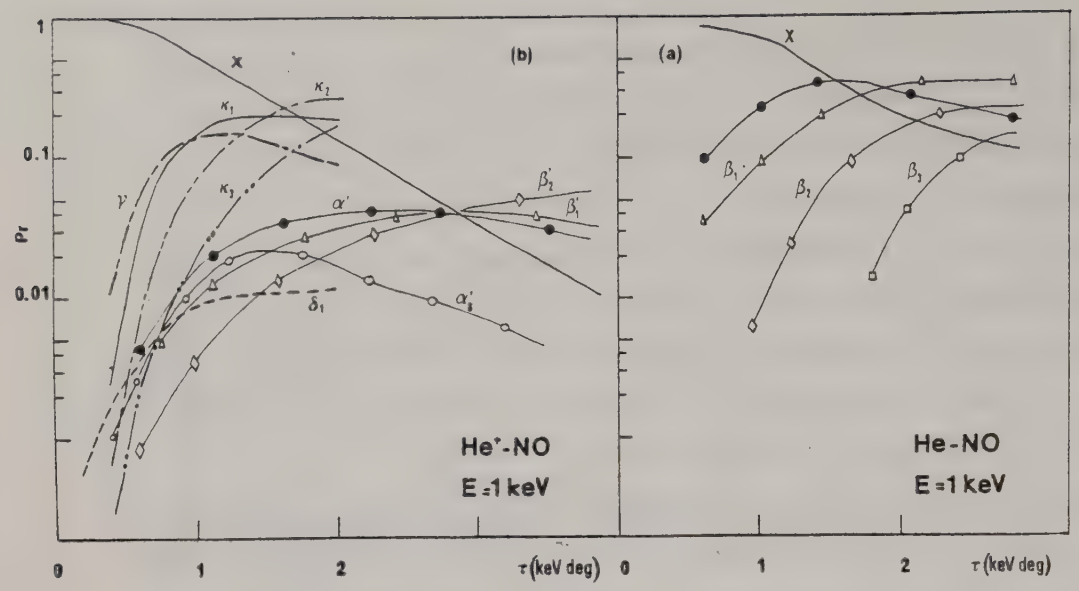


FIGURE 10. (a) Relative probabilities P_τ of electronic excitation of NO by He impact at E=1keV, as a function of τ. X refers to elastic scattering and α, β_1,β_2,β_3, refer to electronic states of CO (see text and table II-A).

(b) Relative probabilities P_τ for direct excitation (α'_0,α',β'_1,β'_2) and electron capture (γ,δ_1,δ_2,κ_1,κ_2,κ_3) processes in He^+ - NO collision at E = 1 keV. γ, κ_1, κ_2, κ_3 are defined in figure 9(b).

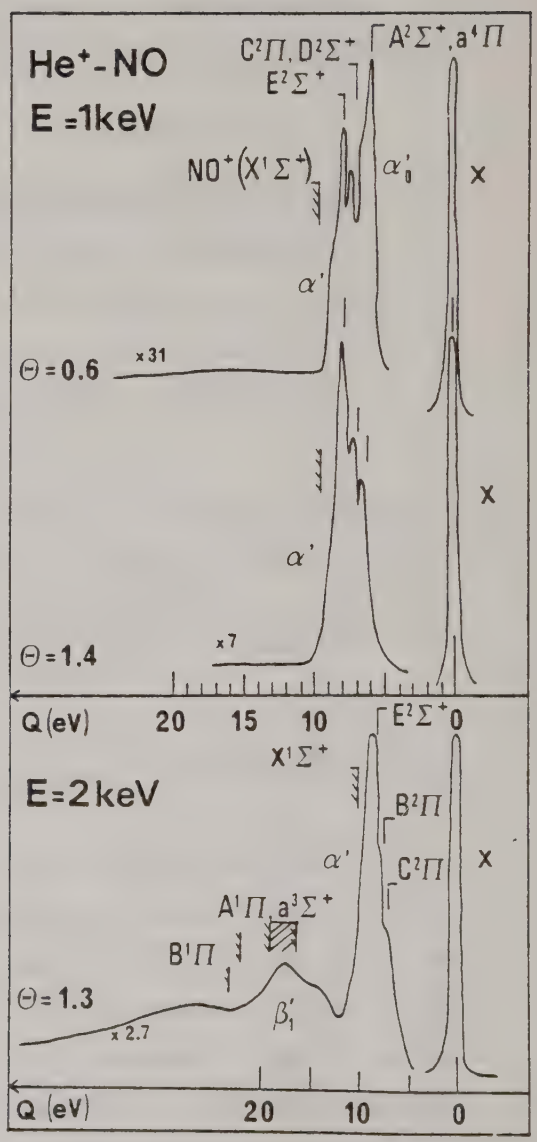


FIGURE 11. ELS of scattered He^+ from He^+ - NO collision as a function of scattering angle θ. (see text and table II-B for identification).

limit favors the 8 eV energy loss structure ($E^2\Sigma^+$...), similarly to the He-NO collision. The 13-14 eV energy loss structure, ascribed to the first states of Rydberg series[19] converging to the $a^3\Sigma^+$ limit dominates the Q > 11 eV energy loss range up to $\tau \cong 2$ keV.deg. For the largest values of the explored τ range, the He^+-NO ELS display similar trends to those observed for the He-NO collision, (Sec. IV.1)

2. Energy loss spectra : electron capture processes

For the lowest values of τ, several peaks show up in the vicinity of the Q = 0 eV energy loss ($-3 < Q < 3$ eV) and dominate the ELS (Fig. 12). Among these structures, two peaks can be unambiguously identified using the compilation of the NO^+ states[20]. The δ_1 peak ($Q \cong -1.2$ eV) corresponds to the highest excited state of NO^+ known spectroscopically ($\Delta E \cong 23.2$ eV, above the NO(X) origin, repulsive $B^1\Pi$ or $B'^1\Sigma^+$)[20]. The δ_2 peak (Q = -3eV) reflects the excitation of the $C^3\Pi$ or $B^1\Pi$ NO^+ state[20] which has its well centered at $r_e = r_{NO(X)}$: in agreement with the F.C. prediction the NO^+ (C, v = 0) level is prominently populated which gives rise to an especially narrow peak in the ELS. Besides these structures, other resolved peaks are observed at : $Q \cong 0$ eV(γ_1), $Q \cong 0.6$ eV(γ_2), $Q = 1.6$ eV(γ_3) (± 0.2 eV). The energy position of these NO^+ states in the FC region is $\Delta E \cong 24.6$ eV, 25.1 eV, 26.2 eV (± 0.2 eV) respectively.

For increasing values of τ excitation of the endothermic channels dominates the excitation of exothermic channels.

i. Exothermic channels

Apart from the previously mentioned $B^1\Pi$ ($Q \cong -1.2$ eV) and $C^3\Pi$ ($Q \cong -3$eV) NO^+ states, the ELS show the population of the following charge exchange channels :

δ_3 :	$-7 \leq Q \leq -5.5$ eV	$Q_{max} \cong -6$ eV	$NO^+(A^1\Pi, \omega^1\Delta)$	} + $He(1s^2)$
δ_4	$Q \cong -8$ eV		$NO^+(b^3\Pi, a^3\Sigma^+)$	
(δ_5	$Q \cong -15$ eV		$NO^+(X)$ very weak)	

As a general feature of the He^+-diatom systems which we have explored, the relative intensity of exothermic channels δ_i decreases with increasing energy defect of the reaction.

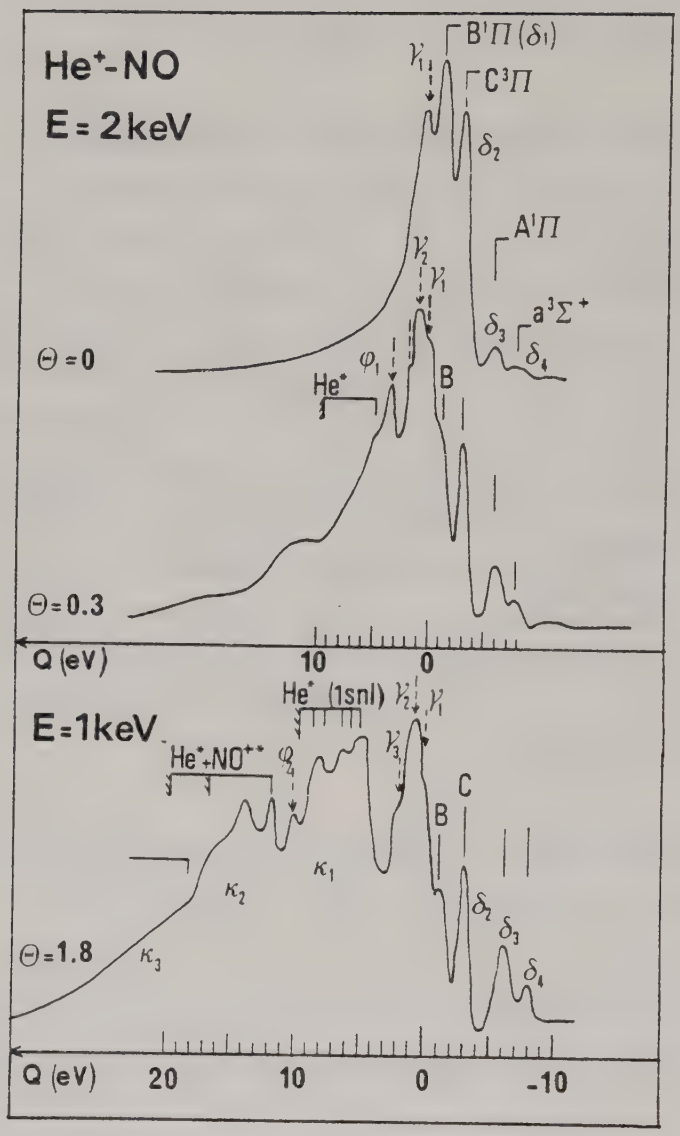


FIGURE 12. ELS of scattered He from He^+ - NO collision as a function of scattering angle (see text and table II-8 for identification). The dashed arrows correspond to new states of NO^+ the identification of which is discussed in the text.

ii. Endothermic channels

The observation of three groups of partially resolved structures K_1, K_2, K_3 can be ascribed to the series :

$He\ (1s\ n\ell) + NO^+(X)$	$4.8 \leq Q \leq 9.6$ eV	K_1
$He\ (1s\ n\ell) + NO^{+*}(a^3\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi)$	$11.5 \leq Q \leq 16.2 \rightarrow 19.2$ resp.	K_2
$He\ (1s\ n\ell) + NO^{+*}(C^3\Pi,\ B^1\Pi)$	$Q \geq 18$ eV	K_3

There is a strong indication that electron capture processes lead to He excited products with or without simultaneous excitation of the ionized target. For $Q > 16$ eV these structures are superimposed on a tail which corresponds to the transfer ionization channel :

$$He^+(1s^2S) + NO(X) \rightarrow He(1s^2\ ^1S) + NO^{++} + e \qquad Q = 16 \text{ eV}$$

The overlap of the K_1 series with the $He(1s^2) + NO^{+*}$ series renders the detailed identification of the peaks rather intricate. Nevertheless, two additional peaks $\phi_1(Q \cong 3.5$ eV) and $\phi_2(Q \cong 10$ eV) are ascribed to excitation of NO^{+*} states, the energy positions of which in the FC region are $\Delta E \cong 28.1$ eV and $\Delta E \cong 34.5$ eV ($\pm$ 0.2 eV) respectively.

iii. Identification of the γ_1, γ_2, γ_3, ϕ_1, ϕ_2 peaks.

The states corresponding to $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \phi_1, \phi_2$ peaks (Fig. 12) could not be identified using the data in the literature. No well resolved peaks were erved by photoelectron or photoionization spectroscopy, although some authors[21] report that significant intensity is present in the 25-35 eV energy range. Similar arguments as those involved for the He^+-CO case (Sec. III.B2) enable us to assign the γ_i and ϕ_i peaks to NO^{+*} states which differ by two electrons from the NO ground state configuration. Indeed Lefebvre et al.[22] have shown that in the 24 eV region the $(4\sigma)^{-1}$ NO^+ valence states are perturbed by NO^{+*} states coming from the $(5\sigma)(1\pi)^3\ (2\pi)^2$ configuration. More generally the rearrangement of two electrons of the three outermost 5σ, 1π and 2π molecular orbitals gives rise to five ionic series that can be labelled as $((5\sigma)^2\ (1\pi)^4\ (2\pi))^{-2}\ (n\ell\lambda)$. The lowest state of each series is given in Table 3. Since no calculation exists for such NO^+ states one can tentatively estimate their energy position by using the Koopman theorem if the energy positions of the corresponding neutral configuration states are known. The results displayed in Table 3 show that this rough estimation is consistent with the energy position of the γ_1, γ_2, ϕ_2 peaks measured in the present data. Consequently we tentatively identify the γ_i and ϕ_i peaks to excitation of $((5\sigma)^2\ (1\pi)^4)^{-2}(2\pi)^2$ states of NO^+.

3. Relative probabilities of the collision processes

The relative probabilities of direct and charge exchange processes have been determined in the same way as in the He^+-CO case (Fig. 9b and 10b). Similar salient features are observed :

(i) the electron capture is the major process in the explored E,τ range and in particular the quasi resonant charge exchange channels are dominant for the lowest τ values.

(ii) The excitation probabilities of the near resonant charge exchange channels (γ_i, δ_1, δ_2) reach a maximum around τ = .8 keV deg. Their relative importance decreases with increasing energy.

(iii) the excitation of endothermic chargeexchange channels κ_i strongly increases with increasing τ and E

(iv) the relative probabilities of direct excitation channels reach a flat maximum around $\tau \cong 1.5$ keV deg and increase but weakly with increasing energy.

These results compared with the measurements of the relative abundance of NO^+, N^+ and O^+ ions produced by electron capture in the He^+-NO collision ($I_{N+} >> I_{NO+} > I_{O+}$) establish that the NO^{+*} states populated by near resonant charge exchange (γ_i) are dissociative or predissociative.

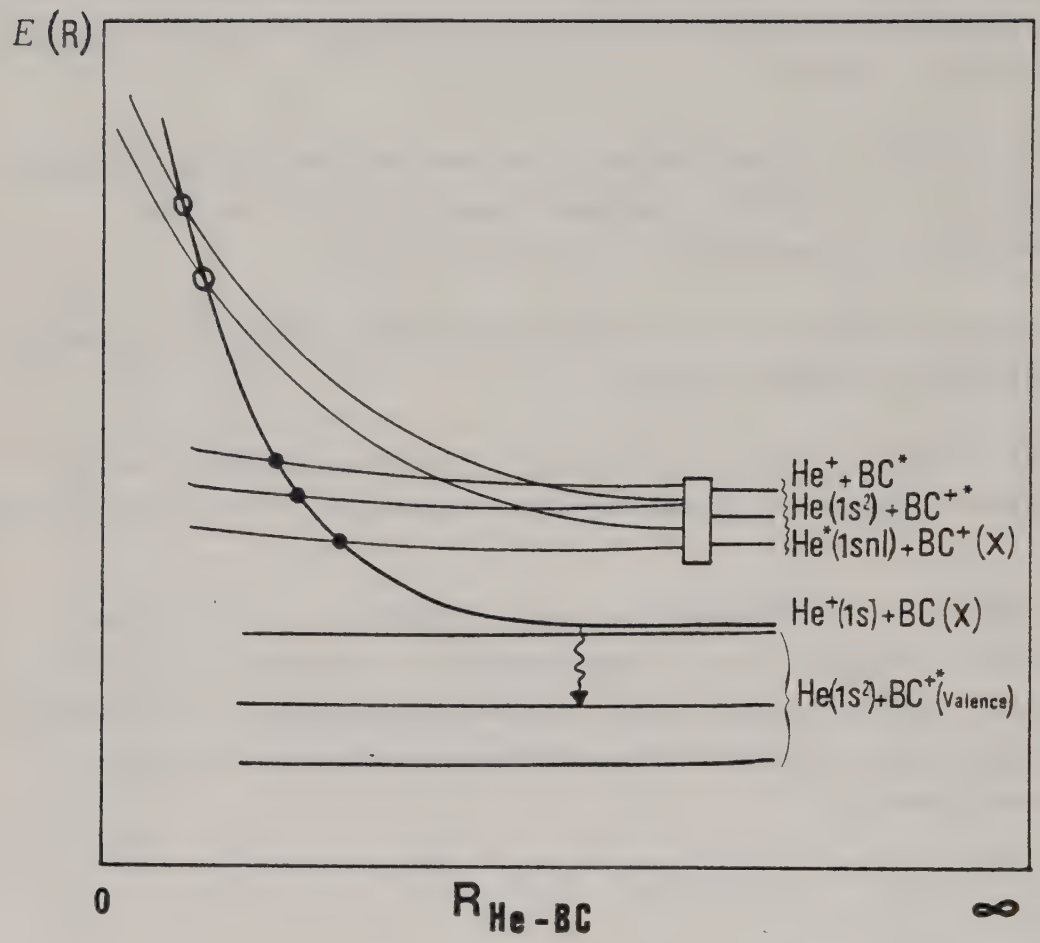


FIGURE 13. Schematic qualitative state correlation diagram for the He^{+} - BC system; the three main collision primary mechanisms are symbolized: ↓ direct Demkov - Nikitin type transition between the entrance channel and exothermic charge exchange channels.

● : curvecrossing where a two correlated electron transition (diabatic II mechanism) takes place.

○ : curve crossingassociated with a MO curve crossing subsequent to MO promotion. At this crossingone or two electron jumps are favored.

▯ Secondary mechanisms which share the population due to primary excitation among out-going channels which energetically overlap.

DISCUSSION

Owing to the similarities between the $He^{(+)}$-CO, NO collisions and the $He^{(+)}$-N_2, O_2, H_2 results, the discussion deals with the three main mechanisms responsible for inelastic processes in these systems. These mechanisms are indicated schematically on the qualitative state diagram (Fig. 13) extrapolated from the He^+-N_2, O_2 examples. The processes are : direct charge exchange into the exothermic channels, electronic transition favored at MO crossings and two electron jumps due to the initial $1s_{He}$ vacancy, and will be discussed successively in A, B and C below.

A - Charge exchange into the exothermic channels.

The electronic configurations of the exothermic channels $He(1s^2) + BC^{+*}$ (valence) on Fig. 13 (Tables 1,2) are generated by one electron transition from the valence orbitals of the diatom to the $1s_{He}$ orbital. The general features which have been observed are :

(i) the population of exothermic channels decreases strongly with increasing energy defect of the reaction,

(ii) the very weak excitation of the lowest exothermic channels ($|Q| \geq 4eV$) compared to the excitation of the endothermic channels with the same energy defect,

(iii) the strong increase with increasing energy of the exothermic channel populations,

(iv) their appearance for the smallest τ values

These features are all characteristic of a direct transition of the Demkov-Nikitin type.[25] Accordingly we can estimate the charge exchange probability between the entrance channel and the exothermic channel i using the formula :

$$P_{\delta_i} = \frac{1}{2} \operatorname{sech}^2 \frac{\pi}{v\sqrt{2}} \frac{\Delta\varepsilon_i}{\sqrt{I_o} + \sqrt{I_i}} \qquad (2)$$

where I_o and I_i are the binding energies of the electron in the initial and final states, $\Delta\varepsilon_i$ is the corresponding resonance energy defect and v is the collision velocity

Although the calculated excitation probabilities (Eq. 2) of the channels that are closest to resonance are too large by a factor 5 to 10 with respect to experiment, such deviations can be understood for the following reasons. The two state approximation may not be justified

as there are many final states. Furthemore the anisotropy of the relevant interactions, due to the relative orientation of the diatom and the collision axes, is not taken into account.
We now consider exothermic charge exchange channels characterized by large energy defects from resonance ($\delta_2, \delta_3, \delta_4$ Fig.5,12). In order to avoid systematic errors inherent to the measurement of total electron capture probabilities at small angle, the ratio of the δ_i peaks to δ_1 have been directly measured on the ELS and compared with the calculated ratios (Eq. 2) for the various channels. In these cases, the Demkov Nikitin mechanism is found to understimate the charge exchange probability by orders of magnitude.

To account for the population of such channels we propose the following two step mechanism :

(i) a Demkov type charge exchange transition populates the closest exothermic channels

(ii) once populated, these channels act as "relays" to populate those which lie a few eV below : such direct one electron transitions between two levels separated by few eV are known to exist for atom-atom collisions in this velocity range.[26]

B - Transitions between MO's

In contrast with the direct transition mechanism discussed in § A, electronic transitions may occur at MO curve crossings as suggested by electron promotion model (Fig. 13). We proceed in this section to the investigation of such transition.

From the data of sect. III and IV it is seen that the neutral and ionic systems display great similarities for $\tau \geq 2$ keV deg. namely :

(i) The same excited states of the target are preferentially populated by He and He^+ impact : for example, the dominant excitation of CO^* series associated with the $CO^{+*}(1\pi)^{-1}$ $A^2\Pi$ and $CO^{+*}(1\pi)^{-2}$ $D^2\Pi$ cores suggests that the $1\pi_{CO}$ orbital is promoted in both neutral and ionic cases. Similarly, the direct NO excitation ELS show the active roles played by the $1\pi_{NO}$ and $5\sigma_{NO}$ electrons in both He-NO and He^+-NO collisions.

(ii) The relative excitation probabilities display similar trends. The probabilities for one-electron excitation processes reach a flat maximum around τ = 1.5 keV.deg. whereas those associated with doubly excited states keep on increasing with increasing τ until they reach a plateau.

Due to the complexity of the $He^{(+)}$-CO, NO systems we do not attempt to build detailed triatomic correlation diagrams[2].

Nevertheless, the main features of the diabatic correlation diagrams obtained by making a cut at $r = r_e$ of the MO surfaces can be tentatively guessed, extrapolating the knowledge accumulated for atom-atom collisions.

In this schematic diagram (Fig. 14), we consider only the outer occupied orbitals of the projectile ($1s_{He}$) and the target (1π, 5σ) since the inner electrons do not participate to the collision. When the two partners approach each other, the exchange interaction between the $\sigma 1s_{He}$ and the σ_{BC} outer MO's is responsible for their mutual repulsion and induces the promotion of the σ_{BC} MO which is located above the $\sigma 1s_{He}$ orbital at R_∞. The crossings undergone by the promoted and occupied MO with initially empty MO's favor the excitation of one and/or two electrons of the target (diabatic I mechanism).

Considering the 5σ and 1π MO's which lie close to one another the correlation diagram leads to different predictions according to the particular symmetry point group of the $He^{(+)}$-BC triatomic molecule.

In the $C_{\infty v}$ symmetry (linear conformation) the doubly degenerate 1π MO is correlated with the united atom-like $2p_\pi$ inner orbital ; consequently the 1π electrons are not expected to be excited during the collision, whereas the 5σ MO should be promoted.

On the other hand in the C_{2v} symmetry (isoceles triangle) the $1\pi_{b1}$ MO is similarly correlated to the united atom-like $2p_\pi$ orbital whereas the $1\pi_{b2}$ MO undergoes a promotion comparable to that of the 5σ MO in $C_{\infty v}$.

This primary diabatic I (DI) mechanism is responsible for the direct single and double excitation of the target which was observed for both neutral and ionic systems in the large τ range. For the He^+-CO (NO) ionic systems,

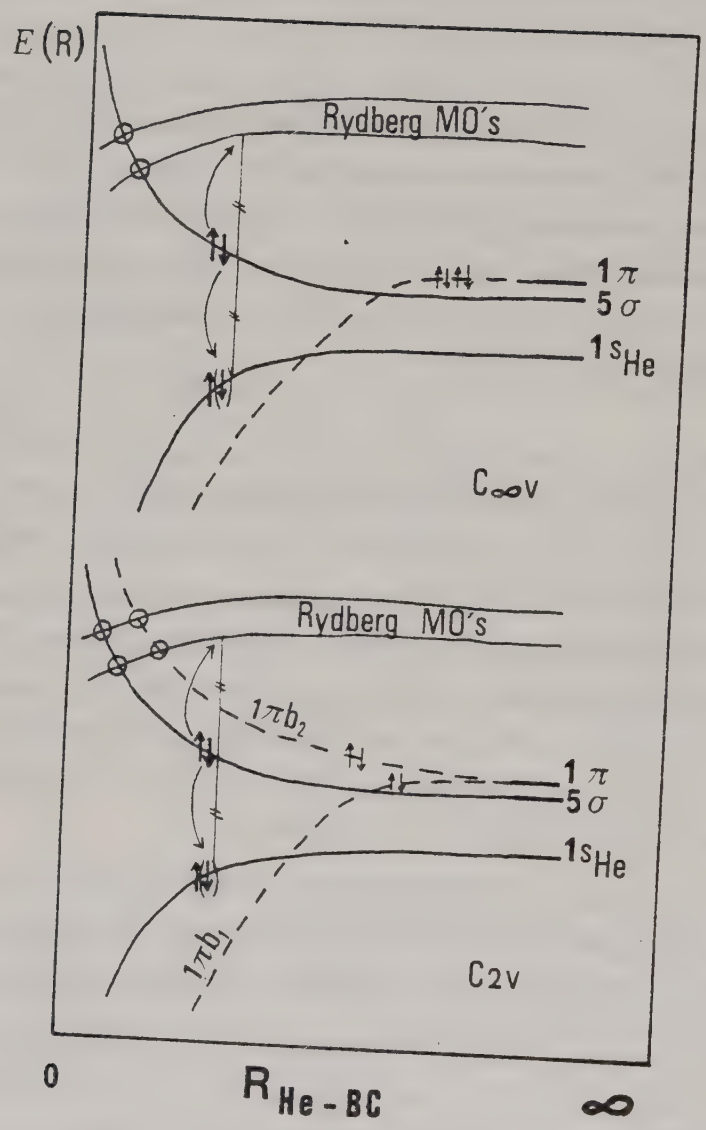


FIGURE 14 . Schematic MO correlation diagram for the $He^{(+)}$- BC system in $C_{\infty v}$ and C_{2v} symmetries of the triatomic molecule. For both neutral and ionic systems MO promotion gives rise to MO crossings at which one or two electron jumps are favored. For the He^{+}- BC case, the $1s_{He}$ vacancy is responsible for the occurence of two correlated electron transitions as illustrated by the two arrows on the diagram.

these one and two electron direct excitation channels turn out to energetically overlap the $He^*(1s\ n\ell) + BC^+(X)$ and $He^* + BC^{+*}$ series respectively and a secondary mechanism involving one or two electron transitions is expected to mediate the population of the observed direct and exchange channels. The outgoing channels populated via a common DI primary mechanism should accordingly display similar τ dependences : this is actually the case for the χ_i and K_i charge exchange probabilities which exhibit the same dependence as the β_i direct excitation probabilities (Fig. 3b, 10b).

C - Two electron jumps due to the initial $1s_{He}$ vacancy : diabatic II process.

The efficiency of the correlated two-electron transitions (diabatic II process) related to the existence of the $1s_{He}$ inner vacancy in He^+-diatom collisions has been established previously[2]. Such a mechanism involves the simultaneous jump of two electrons from an outer occupied orbital : one electron fills the $1s_{He}$ vacancy and the other jumps to an empty higher lying MO (Fig. 14), conserving energy in the process. This diabatic II mechanism should populate the $He\ (1s^2) + BC^{+*}$ Rydberg series, where the BC^{+*} electronic configuration differs by two electron from the BC ground state.

A strong indication for the efficiency of the DII process in He^+-CO (NO) collisions is provided by the large excitation of the γ, ε, η (γ_i, ϕ_1) charge exchange channels in the low τ range ($\tau \leq 1$ keV.deg.) especially at low energy (see Sec.III B and IV.B). It is noticeable that in this energy and angular regime the processes characterizing DI processes are much weaker as demonstrated by the comparison of the He^+-CO (NO) and the He-CO(NO) data. Since the $He(1s^2) + CO^{+*}$ (NO^{+*}), $He^*(1s\ n\ell) + CO^+(X)$ ($NO^+(X)$) and $He^+ + CO^*(NO^*)$ Rydberg series overlap (Fig. 13) a secondary mechanism is expected to share the primary DII excitation among these channels.

CONCLUSION

At the end of this series of papers it may be worth recalling that most of the work to date using for example optical and ion fragment measurements gave only a very limited insight into the general mechanisms governing the ion(atom)-molecule collisions. On the contrary, ELS measurements, even with a limited energy resolution provide an overall view of the excitation mechanisms, their relative importance and the evolution of their probabilities as a function of angle and energy. We think that this was a necessary step for understanding the basic collision mechanisms in ion(atom)-molecule collision, in the medium energy range. The present investigation of $He^{(+)}$-CO, NO collisions confirms the qualitative understanding gained from the previously studied $He^{(+)}$-diatom systems. Staying on a qualitative basis, it is noteworthy that these mechanisms are the same as in $He^{(+)}$-rare gaz collisions namely :

(i) direct Demkov-type transitions populate the exothermic charge exchange channels and produce diatomic ions in valence states. These states may then act as "relays" to populate other exothermic channels which lie far out from resonance.

(ii) MO promotion is a common feature to all neutral and ionic systems, and gives rise to electronic transitions at the related MO crossings (DI mechanism)

(iii) specific to He^{+}-target collisions, correlated two electron transitions (DII mechanism) lead to direct excitation and charge exchange processes.

An interesting outcome of the DII mechanism is that it creates molecular ions which are seldom dominantly excited by more conventional spectroscopy. This collision spectroscopic tool could be extended to investigate more complex molecular ions provided that a more accurate TOF spectroscopy be achieved. Specific to ion(atom)-molecule collisions, the role played by the relative orientation of the interparticle axes must be studied.

ACKNOWLEDGEMENTS :

We thank Dr. V. Sidis for enlightening discussions during the course of the work. Acknowledgements are due to Professor D. Pritchard for his suggestions to improve the presentation of the manuscript.

(A) He-CO COLLISION						
Observed process	CO excitation	Electronic configuration				
		4σ	1π	5σ	2π	$n\lambda$
X	$X^1\Sigma^+$	2	4	2		
α_1	$A^1\Pi$	2	4	1	1	
α_2	$D^1\Delta$, $I^1\Sigma^-$	2	3	2	1	
β_1	$CO^+(X) + e_{Ryd}$	2	4	1	0	1
β_2	$CO^+(A^2\Pi) + e_{Ryd}$	2	3	2	0	1
β_3	$CO^+(D^2\Pi) + e_{Ryd}$	2	2	2	1	1
	$CO^+(C^2\Sigma^+) + e_{Ryd}$	2	3	1	1	1
(B) He^+-CO COLLISION						
DIRECT	CO excitation					
X	$X^1\Sigma^+$	2	4	2		
α_1^1	$a^3\Pi$	2	4	1	1	
α'	$A^1\Pi$	2	4	1	1	
	$D^1\Delta, I^1\Sigma^-$	2	3	2	1	
β'_1	$CO^+(X) + e_{Ryd}$	2	4	1	0	1
β'_2	$CO^+(A^2\Pi) + e_{Ryd}$	2	3	2	0	1
β'_3	$CO^+(D^2\Pi) + e_{Ryd}$	2	2	2	1	1
	$CO^+(C^2\Sigma^+) + e_{Ryd}$					
EXCHANGE	CO^+ excitation					
γ	$C^2\Sigma^+$	2	3	1	1	
δ_1	$B^2\Sigma^+$	1	4	2		
δ_2	$A^2\Pi$	2	3	2		
δ_3	$X^2\Sigma^+$	2	4	1		
ε, η, ψ	$F^2\Sigma^+$, $^2\Sigma^+$	1	3	2	1	

TABLE I - Identification of inelastic processes in the He-CO(A) and He^+-CO(B) collisions

(A) He-NO COLLISION						
Observed process	NO excitation	Electronic configuration				
		4σ	5σ	1π	2π	nlλ
X	$X^2\Pi$	2	2	4	1	
α	$C^2\Pi, D^2\Sigma^+$	2	2	4	0	1
	$B^2\Pi$	2	2	3	2	
β_1	$NO^+(a^3\Sigma^+)+e_{Ryd}$	2	2	3	1	1
	$NO^+(A^1\Pi$ or $b^3\Pi)+e_{Ryd}$	2	1	4	1	1
β_2, β_3		2	2	2	2	1
		2	1	3	2	1
(B) He^+-NO COLLISION						
DIRECT	NO excitation					
X	$X^2\Pi$	2	2	4	1	
α'_0	$a^4\Pi$	2	2	3	2	
	$A^2\Sigma^+$	2	2	4	1	3sσ
α'	$C^2\Pi, D^2\Sigma^+$	2	2	4	0	1
	$B^2\Pi$	2	2	3	2	
β'_1	$NO^+(a^3\Sigma^+)+e_{Ryd}$	2	2	3	1	1
	$NO^+(A^1\Pi$ or $b^3\Pi)+e_{Ryd}$	2	1	4	1	1
β'_2, β'_3		2	2	2	2	1
		2	1	3	2	1
EXCHANGE	NO^+ excitation					
δ_1	$B^1\Pi, B'^1\Sigma^+$	1	2	4	1	
δ_2	$C^3\Pi$	1	2	4	1	
δ_3	$A^1\Pi$	2	1	4	1	
δ_4	$b^3\Pi$	2	1	4	1	
	$a^3\Sigma^+$	2	2	3	1	
δ_5	X	2	2	4	0	

TABLE 2 - Identification of inelastic processes in the He-NO(A) and He^+-NO(B) collisions

Lowest NO^+ state	Corresponding neutral state	ΔE_{FC}(neutral)	ΔE_{FC}(ion)
$(5\sigma)^2(1\pi)^3(6\sigma)$	$(5\sigma)^2(1\pi)^4(6\sigma)\,A^2\Sigma^+$	6eV	22.2eV
$(5\sigma)(1\pi)^4(6\sigma)$			22.6eV
$(5\sigma)^2(1\pi)^2(2\pi)^2$	$(5\sigma)^2(1\pi)^3(2\pi)^2$ $B^2\Pi$	7.2eV	23.4eV, 26.1eV, 35eV
	$L^2\Pi$	9.9eV	
$(5\sigma)(1\pi)^3(2\pi)^2$	$P^2\Pi$	18.8eV	23.8eV, 26.5eV, 35.4eV
$(5\sigma)^0(1\pi)^4(2\pi)^2$	$(5\sigma)(1\pi)^4(2\pi)^2$		

TABLE 3 - Estimation of the energy positions of $NO^{+*}(5\sigma)(1\pi)^3(2\pi)^2$ and $(5\sigma)^2(1\pi)^2(2\pi)^2$ states using the Koopman theorem and the calculated energies of the $NO^*(5\sigma)^2(1\pi)^3(2\pi)^2$ valence states given in Ref.22 and Ref.23.

References

[1] D. Dowek, D. Dhuicq, J. Pommier, Vu Ngoc Tuan, V. Sidis, and M. Barat, Phys. Rev. A 24, 2445 (1981)

[2] D. Dowek, D. Dhuicq, V. Sidis, and M. Barat, Phys. Rev. A 26, 746 (1982)

[3] J.C. Brenot, D. Dhuicq, J.P. Gauyacq, J. Pommier, V. Sidis, M. Barat, and E. Pollack, Phys. Rev. A 11, 1245 (1975)

[4] T.F. Moran, and R.J. Conrads, J. Chem. Phys. 58, 3793 (1973)

[5] E. Gustafsson, and E. Lindholm, Ark. Fys. 18, 219 (1960)

[6] (a) J.E. Parker, and R.Y. Haddad, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 27, 403 (1978)
(b) R. Browning, C.J. Latimer, and H.B. Gilbody, J. Phys. B 2, 534 (1969)

[7] J.E. Parker, and R.Y. Haddad, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 31 103 (1979)

[8] J.C. Brenot, J. Pommier, D. Dhuicq, and M. Barat, J. Phys. B 8, 448 (1975)

[9] S.G. Tilford, and J.D. Simmons, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 164 (1972)

[10] (a) N. Padial, G. Csanak, B.V. McKoy, and P.W. Langhoff, J. Chem. Phys. 69, 2992 (1978)
(b) E. Lindholm, Ark. Fys. 40, 103 (1969)

[11] M. Okuda, and N. Jonathan, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 19 (1974)

[12] G.H. Bearman and J.J. Leventhal, Phys. Rev. A 17, 80 (1978)

[13] R. Locht, Chem. Phys. 22, 13 (1977)

[14] K. Codling, and A.W. Potts, J. Phys. B 7, 163 (1974)

[15] (a) J.L. Gardner, and J.A.R. Samson, J. Chem. Phys. 62, 1447 (1975)
(b) L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm, and K. Codling, Phys. Scr. 10, 183 (1974)
(c) A. Hamnett, W. Stoll, and C.E. Brion, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 367 (1976)

[16] (a) G.R. Wight, M.J. Van der Wiel, and C.E. Brion, J. Phys. B 9, 675 (1976)
(b) H. Oertel, H. Schenk, and H. Baumgärtel, Chem. Phys. 46, 251 (1980)
(c) L.C. Lee, R.W. Carlson, D.L. Judge, and M. Ogawa, J. Chem. Phys. 63, 398 (1975)

[17] M.A. Coplan, and K.W. Ogilvie, J. Chem. Phys. 61, 2010 (1974)

[18] F.R. Gilmore, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 5, 369 (1965)

[19](a) O. Edqvist, E. Lindholm, L.E. Selin, H. Sjögren, and L. Åsbrink Ark. Fys. 40, 439 (1969)

(b) K.P. Huber, Helv.Phys.Acta 34 , 929 (1961)

(c) R.M. Reese, and H.M. Rosenstock, J.Chem.Phys. 44, 2007 (1966)

[20]D.L. Albritton, and A.L. Schmeltekopf, J. Chem. Phys. 71, 3271 (1979)

[21](a) C.E. Brion, and K.H. Tan, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 23, 1 (1981)

(b) K. Siegbahn et al., ESCA applied to Free Molecules (North Holland, Amsterdam, 1969)

[22]H. Lefebvre Brion, Chem. Phys. Lett. 9, 463 (1971)

[23]H. Lefebvre-Brion, and C.M. Moser, J. Chem. Phys. 44, 2951 (1966)

[24]R. Gallusser and K. Dressler, J. Chem. Phys. 76, 4311 (1982)

[25]Y.N. Demkov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 45, 195 (1963) (Sov. Phys. JETP 18, 138 (1964)) ; E.E. Nikitin, Advances in quantum chemistry (Academic Press inc. New York) 5 (1970)

[26]N. Andersen, Invited and progress reports of the XIth Int. Conf. on the Phys. of Electronic and Atomic Collisions, p. 301 (Editors N. Oda and K. Takayanagi, North Holland 1979)

ANNEXE I

COORDONNEES REDUITES

FONCTION DE DEFLEXION

ANNEXE I

COORDONNEES REDUITES-FONCTION DE DÉFLEXION

Bien que la dépendance de l'angle réduit $\tau=E\theta$ en fonction du paramètre d'impact b soit a priori plus complexe pour une collision atome-diatome que pour une collision atome-atome, nous avons admis au cours de ce travail une dépendance du même type dans les deux cas. En particulier, les angles réduits croissants correspondent à des collisions plus violentes, se produisant à des paramètres d'impact plus petits.

Dans cette annexe nous rappelons brièvement les différentes étapes qui conduisent à l'obtention de la fonction de déflexion $\tau(b)$, dans le cas d'une collision atome-atome (I). Dans le deuxième paragraphe certains résultats relatifs à la fonction de déflexion pour une collision atome-diatome traitée classiquement[54] sont exposés.

I-COLLISION ATOME-ATOME

Dans le cadre de la théorie classique des collisions atome-atome, on montre que l'angle de diffusion θ_{CM} de la particule relative dans le référentiel du centre de masse s'exprime en fonction du paramètre d'impact b, de l'énergie E_{CM} et du potentiel d'interaction V(R) par la formule de Kennard:

$$\theta_{CM} = \pi - 2\int_{R_0}^{\infty} \frac{b\,dR}{R^2\sqrt{1-\frac{b^2}{R^2}-\frac{V(R)}{E_{CM}}}}$$

où R_0 est la distance de plus courte approche.

Dans le domaine des énergies moyennes où $\frac{V(R)}{E} << 1$ on peut faire un développement au premier ordre de cette expression; si on se place de plus dans l'approximation du paramètre d'impact: $R^2=v^2t^2+b^2$, la distance de plus courte approche R_0 est égale au paramètre d'impact b.
On obtient l'expression simplifiée suivante:

$$\theta_{CM} \simeq \frac{1}{E_{CM}} \left| \int_b^\infty \frac{b}{R} \frac{dV_{dR}\, dR}{\sqrt{1-\frac{b^2}{R^2}}} \right|$$

On voit ainsi que le produit $E_{CM}\ \theta_{CM}$ n'est fonction que du paramètre d'impact[6] b.
Si la particule cible est initialement au repos dans le référentiel du laboratoire,et pour de petits angles de diffusion, l'angle réduit $\tau=E\theta$ est proportionnel à $\tau_{CM}=E_{CM}\ \theta_{CM}$ et n'est fonction que de b.
Pour un potentiel d'interaction répulsif, la fonction $\tau(b)$ est monotone et décroissante: la diffusion aux petits angles correspond à de grands paramètres d'impact et les grands angles réduits τ sont associés à des collisions plus violentes, se produisant aux petits paramètres d'impact.
Dans les mêmes conditions, énergies moyennes et petits angles de diffusion, la section efficace réduite:

$$\rho = \theta \sin\theta\, \sigma(\theta) = \frac{1}{2} \frac{db^2}{d\,Log\,\tau}$$

est indépendante de l'énergie de collision.$\sigma(\theta)$ représente la section efficace différentielle élastique classique:

$$\sigma(\theta) = \frac{b\,db}{\sin\theta\, d\theta}$$

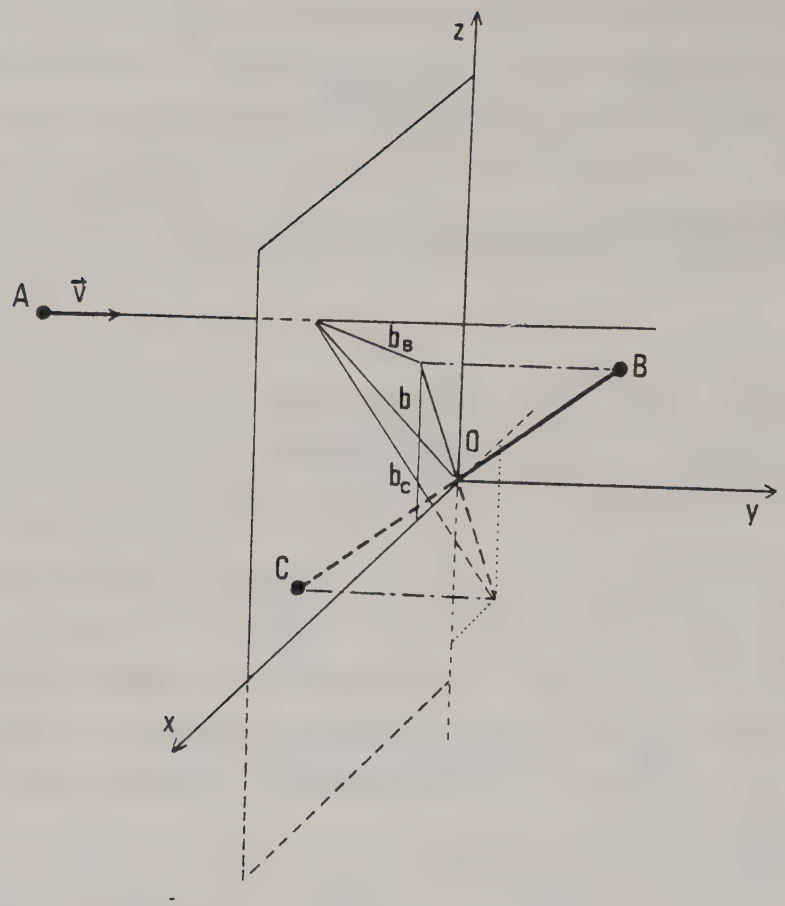
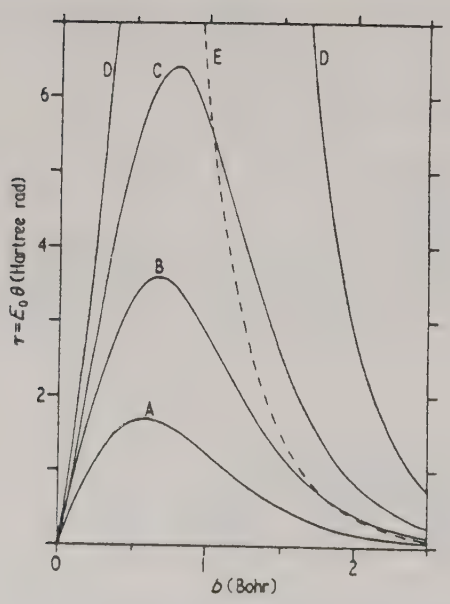


fig. 60



Reduced scattering angle $\tau = E_0\theta$ of the centre of mass of N_2^+ as a function of the impact parameter b. Curves A $\beta = 90°$, $\varphi = 90°$; B $\beta = 90°$, $\varphi = 60°$; C $\beta = 90°$, $\varphi = 45°$; D $\beta = 90°$, $\varphi = 15°$; E $\beta = 0$, φ arbitrary.

fig. 61 ref. 54

II - COLLISION ATOME-MOLECULE

Dans une collision atome-diatome A+BC, on peut choisir de définir le paramètre d'impact par rapport au centre de masse du diatome BC(fig.60). Nous donnons ici certains résultats obtenus par Baudon [54], dans le cadre du traitement classique de la diffusion d'ions N_2^+ par des atomes d'helium aux énergies moyennes. Dans ces conditions les coordonnées internes de vibration et de rotation du diatome sont fixes pendant la collision.

Si on suppose que le potentiel d'interaction $V(R,\gamma)$ est *additif* et qu'on l'écrit comme la somme de deux potentiels d'interaction atome-atome répulsifs de type *Coulomb écranté*, on obtient pour chaque orientation de la molécule (β,ψ) une fonction de déflexion $\tau(b)$ dont l'allure est représentée sur la figure 61. On remarque que, sauf dans le cas d'une collision linéaire ($\beta=0$), $\tau(b) \longrightarrow 0$ quand $b \longrightarrow 0$: c'est à dire que des paramètres d'impact nuls contribuent à la diffusion vers l'avant. Cependant, cette situation particulière qui correspond au cas où l'atome A passe entre les deux atomes B et C de la molécule est très peu probable. Ce traitement classique établit aussi que la section efficace réduite $\langle\rho\rangle$ moyennée sur les orientations (β,ψ) de la molécule est une fonction de τ, conduisant à une loi d'échelle comme dans le cas atome-atome.

$$\langle\rho\rangle = \frac{\tau}{4\pi} \sum_i \int\int \left| \left(\frac{\partial b_i}{\partial \tau}\right)_{\beta,\varphi} \right| \sin\beta \, d\beta \, d\varphi$$

L'étude de la fonction de déflexion doit donner lieu dans l'avenir à une étude plus générale.

ANNEXE II

COLLISION ATOME - DIATOME :

.Equationscouplees pour la diffusion

.Transitions electroniques induites par l'interaction d'échange.

ANNEXE II

Nous regroupons dans cette annexe l'exposé de certains résultats auxquels nous avons fait référence au cours de ce travail.
Dans la première partie (I) nous présentons les différentes étapes du formalisme de la diffusion qui conduisent à l'expression des probabilités de transitions électroniques non adiabatiques dans une collision atome-diatome.
Dans la deuxième partie (II) nous envisageons le cas de transitions électroniques provoquées par "*l'interaction d'échange*" entre deux états moléculaires qui ne présentent pas de croisement. Etant donné que ces interactions se produisent à grande distance internucléaire R entre le projectile et la cible, nous exposons brièvement le principe *des méthodes asymptotiques* qui permettent d'obtenir une expression analytique de l'interaction d'échange.Après avoir rappelé l'expression de la probabilité de transition dans le cadre du modèle de Demkov-Nikitin[89] pour les collisions atome-atome, nous nous intéressons à l'extension de cette approche aux collisions atome-diatome. Ces discussions s'inspirent de travaux théoriques développés dans les références 102, 89, 103.

I - EQUATIONS COUPLEES POUR LA DIFFUSION

Nous rappelons tout d'abord quelques points de la formulation du problème de diffusion dans le cas d'une collision atome-atome.

A- COLLISION ATOME ATOME

On se place dans un référentiel fixe lié au centre de masse des noyaux. La fonction d'onde du système dépend de $\vec{R}$, coordonnée relative du mouvement des noyaux et de $\vec{\rho}$, qui représente l'ensemble des coordonnées électroniques. Puis on

cherche à déterminer les états stationnaires de diffusion, solutions de l'équation de Schrödinger pour le système et satisfaisant aux conditions asymptotiques de la diffusion. Dans le domaine des énergies moyennes, on peut simplifier le problème en traitant classiquement le mouvement des noyaux qui décrivent alors une trajectoire $\vec{R}(t)$. Dans ce cas la fonction d'onde électronique est solution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps :(en unités atomiques)

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H_{el} \Psi \qquad (1)$$

le hamiltonien électronique H_{el} est la somme des opérateurs associés à l'énergie cinétique des électrons et à l'énergie potentielle du système électrons-noyaux.

Couplages non adiabatiques.

On développe la fonction d'onde $\Psi(\vec{\rho},t)$ sur une base de fonctions Ψ_k:

$$\Psi(\vec{\rho},t) = \sum_k a_k(t)\, \Psi_k(\vec{\rho}) \exp -i \int^t H_{kk}\, dt'$$

où $H_{ij} = \langle \Psi_i | H_{el} | \Psi_j \rangle$

les coefficients $a_k(t)$ de ce développement sont les solutions du système d'équations couplées :

$$i \dot{a}_j(t) = \sum_k a_k\, W_{kj} \exp -i \int^t (H_{kk} - H_{jj})\, dt' \qquad (2)$$

Si l'écart entre les niveaux $(H_{kk}-H_{jj})$ est grand devant $\frac{1}{\Delta t}$ où Δt est le temps caractéristique associé à la collision, le facteur de phase dans le second membre oscille rapidement: dans ce cas , la contribution des différents états électroniques ψ_k à la fonction d'onde totale $\psi(\rho,t)$ ne dépend pas du temps et les transitions inélastiques sont peu probables. Le système évolue adiabatiquement sur l'état électronique associé à la voie d'entrée. Par contre, si le facteur de phase évolue lentement, des transitions non adiabatiques pourront avoir lieu;l'opérateur responsable du couplage s'écrit :

$$W_{kj} = \langle \Psi_k | H_{el} - i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_j \rangle = H_{kj} + i \vec{v} \langle \Psi_k | \vec{\nabla}_{\vec{R}} | \Psi_j \rangle \qquad (3)$$

où $\vec{V}$ est la vitesse relative des noyaux : $\vec{V} = \frac{d\vec{R}}{dt}$.

Dans le référentiel lié à la rotation de l'axe internucléaire du système, le couplage non adiabatique s'écrit comme la somme de trois termes :

$$W_{kj} = H_{kj} - W_R - W_A$$

où : H_{kj} est un terme de couplage dit "*statique*" qui provient du hamiltonien électronique.

$W_R = iV \langle \Psi_k | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_j \rangle$ est le couplage radial ($\Delta\Lambda = 0$)

$W_A = \omega \langle \Psi_k | L_\perp | \Psi_j \rangle$ est le couplage rotationnel ($\Delta\Lambda = \pm 1$)

ω représente la vitesse angulaire du mouvement des noyaux ($\omega = \frac{Vb}{R^2}$), $L_\perp$ représente la composante du moment angulaire des noyaux perpendiculaire au plan de collision ; Λ est la projection du moment angulaire orbital des électrons sur l'axe internucléaire.

Le couplage rotationnel est surtout important pour de petites distances internucléaires. Pour de grandes distances internucléaires R, les termes de couplage non adiabatiques sont souvent dominés par W_R et H_{kj}. Il sera intéressant dans certains cas de choisir une base diabatique ψ_k^D telle que:

$$\langle \Psi_k^D | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_j^D \rangle \simeq 0$$

En général, on peut simplifier le problème étudié en limitant, dans une région de valeurs de la distance R, le développement de la fonction d'onde ψ sur deux états ψ_1 et ψ_2 entre lesquels le couplage non adiabatique est important.

Nous allons dans la suite considérer les équations couplées pour la diffusion atome-diatome dans le cadre simplifié de l'approximation à deux états, tout en soulignant que le traitement avec un plus grand nombre d'états se fait de façon similaire.

B- COLLISION ATOME-DIATOME

Les variables $R, \vec{r}, \beta, \psi, \gamma$, sont définies sur la figure 41 .

Dans le cadre de l'approximation semi-classique, on choisit une trajectoire classique $\vec{R}(t)$ pour le mouvement relatif de l'atome et du centre de masse du diatome. Les coordonnées internes $\vec{r}$ et électronique $\vec{\rho}$ sont traitées quantiquement. La fonction d'onde du système $\psi(\vec{\rho},\vec{r},t)$ est solution de l'équation de Schrödinger, dépendant du temps:

$$i\frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (4) \qquad , \quad H = T + H_{el}(\vec{\rho}, r, R, \gamma)$$

où le hamiltonien H est la somme d'un opérateur T associé à l'énergie cinétique de vibration et de rotation du diatome, et du hamiltonien électronique H_{el} :

la fonction d'onde ψ est supposée développée sur une base diabatique (φ_1, φ_2) :

$$\Psi = \left(\sum_{\mu} a_{\mu}(t)\,\chi^1_{\mu}\right)\varphi_1 + \left(\sum_{\nu} a_{\nu}(t)\,\chi^2_{\nu}\right)\varphi_2$$

où $\mu = (v,J)$ $\nu = (w,F)$ représentent les nombres quantiques de vibration et de rotation du diatome respectivement dans l'état électronique initial (v, J) et dans l'état électronique final (w,F). χ^1_{μ} et χ^2_{ν} sont les fonctions d'onde rovibrationnelles du diatome respectivement dans les états (1) et (2) de la molécule, correspondant aux états électroniques φ_1 et φ_2 quand le projectile est à l'infini. Le report de l'expression (5) dans l'équation de Schrödinger (4) conduit au système d'équations couplées:

$$(6)\quad \begin{cases} i\sum_{\mu} \dot{a}_{\mu}(t)\,\chi^1_{\mu} = \mathcal{H}_{11}\sum_{\mu} a_{\mu}\chi^1_{\mu} + \mathcal{H}_{12}\sum_{\nu} a_{\nu}\chi^2_{\nu} \\ i\sum_{\nu} \dot{a}_{\nu}(t)\,\chi^2_{\nu} = \mathcal{H}_{21}\sum_{\mu} a_{\mu}\chi^1_{\mu} + \mathcal{H}_{22}\sum_{\nu} a_{\nu}\chi^2_{\nu} \end{cases}$$

où on définit $\mathcal{H}_{ij}$ après intégration sur les coordonnées électroniques $\vec{\rho}$:

$$\mathcal{H}_{11} \sum_\mu a_\mu \chi^1_\mu = (T + H^\infty_{11}) \sum_\mu a_\mu \chi^1_\mu + (H_{11} - H^\infty_{11}) \sum_\mu a_\mu \chi^1_\mu$$

$$H_{11}(r, R, \gamma) = \langle \varphi_1 | H_{el} | \varphi_1 \rangle_{\vec{\rho}} \qquad H^\infty_{11} = H_{11}(r, R \to \infty)$$

l'opérateur $(T + H^\infty_{11})$ n'agit que sur les coordonnées internes du diatome :

$$(T + H^\infty_{11}) \sum_\mu a_\mu \chi^1_\mu = \sum_\mu U_{1\mu} a_\mu \chi^1_\mu$$

Si dans le *domaine d'énergie considéré, le temps de collision* t_{col} *est très inférieur aux temps de caractéristiques de vibration* t_{vib} *et de rotation* t_{rot} la distribution rovibrationnelle de l'état électronique initial du diatome n'a pas le temps d'évoluer pendant la collision. On peut alors écrire:

$$\sum_\mu U_{1\mu} a_\mu \chi^1_\mu = \bar{U}_1 \sum_\mu a_\mu \chi^1_\mu$$

où U_1 représente une valeur moyenne de la distribution rovibrationnelle de l'état électronique considéré.
Nous nous plaçons dans cette hypothèse pour la suite sachant que si l'on voulait étudier l'excitation rovibrationnelle de la molécule dans des conditions telles que $t_{col} > t_{vib}$ par exemple, il faudrait résoudre le système d'équations couplées (6).
On peut alors écrire le système d'équations sous la forme suivante :

$$\begin{cases} i \dfrac{\partial}{\partial t} \left(\sum_\mu a_\mu \chi^1_\mu \right) = (H_{11} - H^\infty_{11} + \bar{U}_1) \sum_\mu a_\mu \chi^1_\mu + \mathcal{H}_{12} \sum_\nu a_\nu \chi^2_\nu \\ i \dfrac{\partial}{\partial t} \left(\sum_\nu a_\nu \chi^1_\nu \right) = \mathcal{H}_{21} \sum_\mu a_\mu \chi^1_\mu + (H_{22} - H^\infty_{22} + \bar{U}_2) \sum_\nu a_\nu \chi^2_\nu \end{cases}$$

Faisons alors le changement de variables suivant :

$$\begin{cases} \sum_\mu a_\mu \chi^1_\mu = A(r, t, \beta, \varphi)\, \chi^1_0 \exp - i \int_{-\infty}^{t} (H_{11} - H^\infty_{11} + \bar{U}_1) dt' \\ \sum_\nu a_\nu \chi^2_\nu = B(r, t, \beta, \varphi)\, \chi^1_0 \exp - i \int_{-\infty}^{t} (H_{22} - H^\infty_{22} + \bar{U}_2) dt' \end{cases}$$

χ_o^1 représente l'état rovibrationnel initial de la molécule dans l'état électronique incident.
Les coefficients A et B satisfont aux conditions aux limites:

$$t \to -\infty \quad : \quad A(r,t,\beta,\varphi) \to 1 \quad , \quad B(r,t,\beta,\varphi) \to 0$$

et sont solutions du système d'équations couplées :

$$\begin{cases} i\,\dot{A}(r,t,\beta,\varphi) = \mathcal{H}_{12}(r,t,\beta,\varphi\ B\ \exp i(\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2) \\ i\,\dot{B}(r,t,\beta,\varphi) = \mathcal{H}_{21}(r,t,\beta,\varphi)\ A\ \exp i(\mathcal{J}_2 - \mathcal{J}_1) \end{cases}$$

$$\text{où} : \quad \mathcal{J}_j = \int_{-\infty}^{t} (H_{jj} - H_{jj}^{\infty} + \overline{U}_j)\, dt'$$

L'amplitude de probabilité de trouver le système dans l'état électronique $\varphi_1(\varphi_2)$ et rovibrationnel χ_μ^1 (χ_r^2) s'obtient de la façon suivante :

$$\begin{cases} P_1(\varphi_1, \chi_\mu^1) = \lim_{t \to +\infty} \langle \chi_\mu^1 | A \exp -i\mathcal{J}_1 | \chi_o^1 \rangle \\ P_2(\varphi_2, \chi_v^2) = \lim_{t \to +\infty} \langle \chi_v^2 | B \exp -i\mathcal{J}_2 | \chi_o^1 \rangle \end{cases}$$

$$|A|^2 + |B|^2 = 1$$

On remarque ainsi que si A et B dépendent peu de (r,β,ψ), les amplitudes de probabilité P_1 et P_2 s'écrivent comme le produit du recouvrement des fonctions rovibrationnelles du diatome, par l'opérateur A exp-I_1 ou B exp-I_2.

$$P_1 = \lim_{t \to +\infty} A \exp -i\mathcal{J}_1 \quad , \quad P_2 = \langle \chi_v^2 | \chi_o^1 \rangle\, B \exp -i\mathcal{J}_2$$

Par contre, si A et B dépendent de façon significative de (r,β,ψ), l'existence des transitions électroniques s'accompagne d'une excitation rovibrationnelle de l'état électronique fondamental de la molécule. De plus, la distribution rovibrationnelle de l'état électronique excité φ_2 n'est pas simplement décrit par le recouvrement des fonctions d'onde rovibrationnelles des états électroniques initial et final.

II - TRANSITIONS ELECTRONIQUES INDUITES PAR L'INTERACTION D'ECHANGE

Nous considérons dans ce paragraphe les réactions d'échange de charge du type : $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ provoquées par l'interaction d'échange entre deux états moléculaires qui ne se croisent pas. Comme dans la première partie, nous considérons tout d'abord le cas d'une collision atome-atome.

A-COLLISION ION-ATOME

1- interaction d'échange

Soient ϕ_1 et ϕ_2 les fonctions d'onde adiabatiques associées aux deux états $(A^+ + B)$ et $(A + B^+)$. U_1 et U_2 sont les valeurs propres correspondantes:

$$H_{el}\,\phi_1 = U_1\,\phi_1 \qquad H_{el}\,\phi_2 = U_2\,\phi_2$$

L'interaction d'échange se produisant à grande distance internucléaire, introduisons les fonctions d'onde φ_1 et φ_2 quasi-diatomiques; c'est à dire que la fonction d'onde électronique $\varphi_1(\varphi_2)$ décrit l'électron lié au noyau $A^+(B^+)$ faiblement perturbé par l'ion $B^+(A^+)$ qui se situe à une distance internucléaire R grande devant les dimensions atomiques.
Les fonctions quasi atomiques φ_1 et φ_2 ne constituent pas une base orthogonale. Soit $S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$ le recouvrement des fonctions φ_1 et φ_2. On peut alors définir les fonctions orthogonales $\tilde{\varphi}_1$ et $\tilde{\varphi}_2$ par :

$$\begin{cases} \tilde{\varphi}_1 = \varphi_1 \\ \tilde{\varphi}_2 = \dfrac{1}{\sqrt{1-S^2}}\,(\varphi_2 - S\,\varphi_1) \end{cases}$$

Soient a_1 et a_2 les coefficients qui permettent d'exprimer les fonctions adiabatiques ϕ_1 et ϕ_2 sur la base $\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_2$:

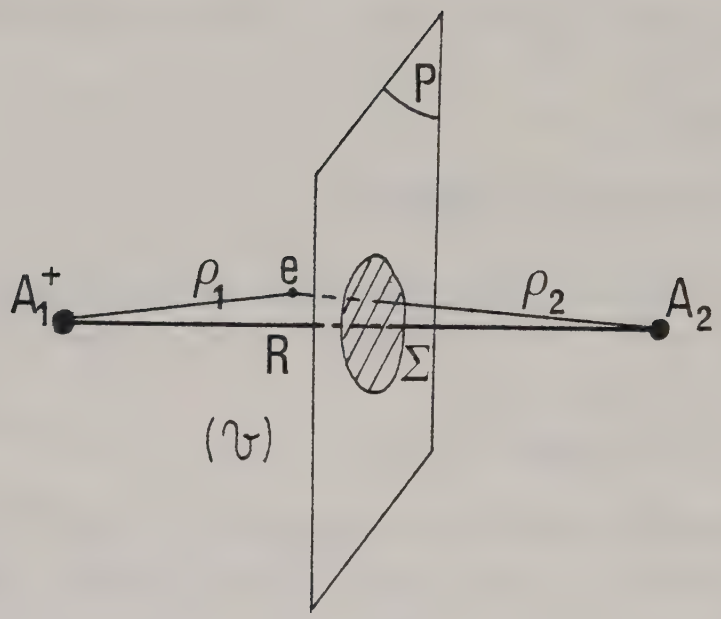


fig. 62

$$\begin{cases} \Phi_1 = a_1 \tilde{\varphi}_1 + a_2 \tilde{\varphi}_2 \\ \Phi_2 = -a_2 \tilde{\varphi}_1 + a_1 \tilde{\varphi}_2 \end{cases}$$

On peut exprimer a_1 et a_2 en fonction des éléments de matrice $\tilde{H}_{ij} = \langle \tilde{\varphi}_i | H | \tilde{\varphi}_j \rangle$:

$$a_{1,2} = \left(\frac{1}{2} \pm \frac{\chi}{2\sqrt{\Delta^2 + \chi^2}} \right)^{1/2} \qquad U_1 - U_2 = \sqrt{\chi^2 + \Delta^2} \quad (9)$$

Où on a défini χ et Δ par :

$$\chi = (\tilde{H}_{11} - \tilde{H}_{22}) \quad , \quad \chi = \frac{H_{11} - H_{22} + 2S(H_{12} - S H_{11})}{1 - S^2}$$

$$\text{et} \quad \Delta = 2\tilde{H}_{12} \quad , \quad \Delta = \frac{2(H_{12} - S H_{11})}{\sqrt{1 - S^2}}$$

L'équation (9) montre que la fonction $\frac{\Delta}{2}$ appelée interaction d'échange est responsable de la répulsion mutuelle des niveaux moléculaires adiabatiques et du mélange progressif des fonctions d'onde atomiques.

2- *Expression analytique de l'interaction d'échange: forme asymptotique*.

Nous montrons ici que l'on peut exprimer l'interaction d'échange en utilisant les fonctions quasi atomiques φ_1 et φ_2, calculées dans une région limitée de l'espace. Pour celà nous utilisons le fait que, quand l'interaction d'échange se produit, l'électron à une forte probabilité de se trouver le long de l'axe internucléaire entre les noyaux(fig.62).Cette approche a été développée par Smirnov et collaborateurs [102] .
Reprenons les équations (8):

$$\begin{cases} H\Phi_1 = \left[-\frac{1}{2}\Delta + V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_2) \right] \Phi_1 = U_1 \Phi_1 \\ H\Phi_2 = \left[-\frac{1}{2}\Delta + V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_2) \right] \Phi_2 = U_2 \Phi_2 \end{cases}$$

On multiplie à gauche la première équation par ϕ_2 et la seconde par ϕ_1 , on les retranche membre à membre et on intègre chacun

des termes obtenus sur le demi espace $\mathcal{V}$ qui contient l'électron actif. Supposons l'électron lié à l'atome A. On peut alors définir le volume d'intégration comme cela est schématisé sur la figure 62 , où le plan P estperpendiculaire à l'axe internucléaire en un point O. Celui-ci peut-être confondu avec le milieu de la distance internucléaire R si les potentiels d'ionisation des deux partenaires de la collision sont comparables. La relation obtenue s'écrit:

$$\int_{\mathcal{V}} (\Phi_2 \Delta \Phi_1 - \Phi_1 \Delta \Phi_2)\, d\tau = 2(U_2 - U_1) \int_{\mathcal{V}} \Phi_2 \Phi_1 \, d\tau$$

L'intégrale de volume dans le premier membre est égale au flux du vecteur ($\Phi_2 \vec{\nabla} \Phi_1 - \Phi_1 \vec{\nabla} \Phi_2$) à travers la surface S qui entoure le volume $\mathcal{V}$. La seule contribution significative à cette intégrale provient du flux à travers la portion de plan Σ au voisinage de l'axe internucléaire :

$$\int_{\Sigma} (\Phi_2 \vec{\nabla} \Phi_1 - \Phi_1 \vec{\nabla} \Phi_2)\, d\vec{S} = 2(U_2 - U_1) \int_{\mathcal{V}} \Phi_1 \Phi_2 \, d\tau$$

On remplace ϕ_1 et ϕ_2 par leur expression en fonction de φ_1 et φ_2 , fonctions d'onde quasi atomiques; on obtient une expression de l'interaction d'échange :

$$\Delta = (1 - S^2) \int_{\Sigma} (\varphi_2 \vec{\nabla} \varphi_1 - \varphi_1 \vec{\nabla} \varphi_2)\, d\vec{S}$$

en effet :

$$\int_{\mathcal{V}} \varphi_1^2 \, d\tau \simeq 1 \quad , \quad \int_{\mathcal{V}} \varphi_2^2 \, d\tau \simeq 0$$

Si le recouvrement des fonctions d'onde quasi atomiques est petit devant 1, la formule de Landau-Herring [104] s'écrit:

$$\Delta = \int_{\Sigma} (\varphi_2 \vec{\nabla} \varphi_1 - \varphi_1 \vec{\nabla} \varphi_2)\, d\vec{S} \qquad (10)$$

Le choix du point O et de la surface d'intégration, lorsque les potentiels d'ionisation sont très différents, dépend du système étudié et pose des problèmes théoriques qui ne sont pas entièrement résolus dans la littérature. Pour des distances internucléaires grandes par rapport aux dimensions atomiques

on écrit la fonction quasi atomique φ_i comme le produit d'une fonction atomique φ_i^{at} par une fonction f des coordonnées électroniques. L'équation:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_{r_i} + \frac{1}{r_i}\right] \varphi_i^{at}(r_i) = -I_i \varphi_i^{at}(r_i)$$

admet une solution dont la partie radiale obéit au comportement asymptotique suivant :

$$\varphi_i^{at}(r_i) \sim r_i^{\frac{1}{\alpha_i}-1} \exp -\alpha_i r_i \quad \text{où} \quad \alpha_i = \sqrt{2I_i}$$

I_i est le potentiel d'ionisation de l'atome i. Après calcul on aboutit pour la forme asymptotique de l'interaction d'échange à l'expression :

$$\Delta = \delta_{m_1 m_2} \mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 \frac{1}{m!} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\alpha_1}+\frac{1}{\alpha_2}\right)\right) \left[\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(\ell_1+|m|)!(\ell_2+|m|!)}{(\ell_1-|m|)!\ (\ell_2-|m|)!}\right]^{1/2}$$

$$\times R^{\frac{1}{\alpha_1}+\frac{1}{\alpha_2}-1} \exp -\frac{R}{2}(\alpha_1+\alpha_2) \qquad (11)$$

On remarque en particulier la décroissance exponentielle de l'interaction d'échange Δ quand la distance internucléaire R croit.

3 - *Modèle de Demkov-Nikitin* [89]

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes: la transition électronique est localisée dans une région ΔR assez étroite, bien séparée du point tournant, dans laquelle l'écart en énergie entre les deux états moléculaires diabatiques $\tilde{\varphi}_1$ et $\tilde{\varphi}_2$ est constant.
Soit R_c, la distance internucléaire caractérisant la région de transition. En développant au premier ordre l'interaction d'échange au voisinage de R_c, on obtient pour $\Delta(R)$ une expression simplifiée du type :

$$\Delta(R) = A \exp -\lambda(R-R_c) \quad \text{où} \quad \lambda = \frac{\alpha_1+\alpha_2}{2} = \frac{\sqrt{I_1}+\sqrt{I_2}}{2}$$

La région de transition R_c correspond à une distance d'approche telle que le "mélange" entre les états quasi atomiques est

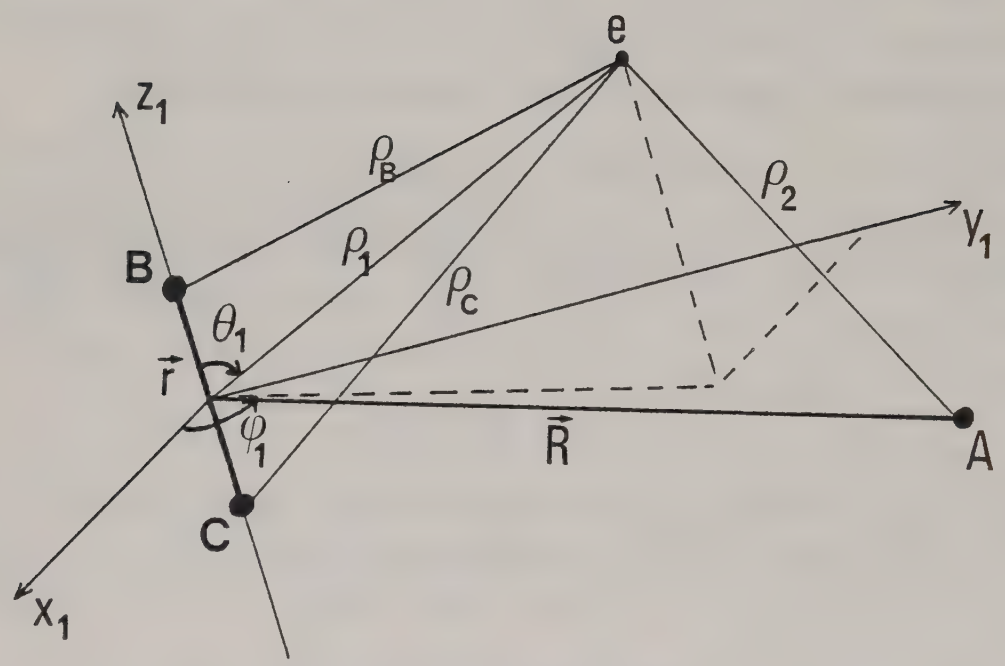


fig.63

important. On montre alors que R_c est tel que: $2\tilde{H}_{12} \simeq \tilde{H}_{11} - \tilde{H}_{22}$
En faisant l'hypothèse d'une trajectoire $R-R_c = vt$, Demkov et Nikitin ont montré que les solutions des équations couplées(6,7) s'expriment comme des combinaisons de fonctions de Bessel. Ces auteurs obtiennent pour un *double passage* par la région de transition l'expression suivante pour la probabilité d'échange de charge :

$$P = \frac{1}{2}\,\mathrm{sech}^2\left(\frac{\pi}{\sqrt{2}\,v}\left|\sqrt{I_1} - \sqrt{I_2}\right|\right) \qquad (12)$$

où les termes de phase ont été moyennés à $\frac{1}{2}$.
Un modèle plus flexible a été proposé par Nikitin[105].
Le modèle de Demkov est aussi fréquemment utilisé pour estimer l'importance du *partage de population* lorsque le système ne passe qu'une fois par la région de transition. L'expression du rapport de partage de population est alors obtenue par la formule de Demkov-Meyerhof [89]:

$$R = \frac{P_{12}}{P_{11}} = \exp - \frac{\pi\sqrt{2}}{v}\left|\sqrt{I_1} - \sqrt{I_2}\right|$$

L'expression(12) est celle que nous avons utilisée "brutalement" pour comparer les probabilités d'échange de charge vers les voies exothermiques mesurées pour les réactions :

$$He^+ + BC \longrightarrow He(1s^2) + BC^{+*} \qquad \Delta E \lesssim 2eV$$

aux prédictions du modèle Demkov-Nikitin, en considérant la molécule cible comme un atome.
Nous discutons dans la suite certains problèmes posés par l'extension de ce type de modèle aux collisions atome-diatome.

B- COLLISION ION-DIATOME

L'expression asymptotique de l'interaction d'échange s'obtient comme dans le cas ion-atome par la formule de Landau-Herring (équation 10) où $\varphi_1(\rho_1)$ et $\varphi_2(\rho_2)$ représentent maintenant respectivement la fonction d'onde de l'électron actif lié au diatome BC^+ et à l'atome A^+, à des distances ρ_1 et ρ_2 grandes devant les dimensions atomiques. Nous considérons dans la suite un diatome homonucléaire.

La première étape réside dans la détermination de la forme asymptotique de la fonction d'onde de l'électron de valence du diatome.
Les coordonnées sphériques $(\rho_1, \theta_1, \varphi_1)$ de l'électron sont définies par rapport à un référentiel lié à l'axe moléculaire du diatome BC (fig. 63). La fonction d'onde φ_1 cherchée est de la forme:

$$\varphi_1(\rho_1, \theta_1, \varphi_1) \underset{\rho_1 \gg r}{\sim} A(\theta_1, r) \exp i m \varphi_1 \cdot \rho_1^{\frac{1}{\alpha}-1} \exp(-\alpha \rho_1) \qquad (13)$$

Nous nous limitons ici au cas où la molécule est dans un état lié, tel que $r \simeq r_e$ et $\rho_1 \gg r$. Dans l'expression ci-dessus, $\alpha(r)$ est relié à l'énergie d'ionisation verticale $I_1(r)$ par la relation : $\alpha(r) = \sqrt{2 I_1(r)}$
La fonction $A(\theta, r)$ peut être obtenue numériquement en ajustant l'expression (13) aux fonctions d'onde de type Hartree-Fock de l'électron de valence du diatome. C'est le choix qui est fait par certains auteurs [106] qui ont étudié l'échange de charge résonant dans les collisions ion moléculaire - molécule (ex. $H_2^+ - H_2$).
On peut aussi déterminer la fonction $A(\theta, r)$ en considérant l'orbitale moléculaire de l'électron comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques de l'électron au voisinage des noyaux B et C respectivement et en appliquant une méthode de type LCAO [107]. Considérons par exemple la construction d'une orbitale $2p\pi$ du diatome, à partir de deux orbitales atomiques $2p_B(\vec{\rho}_B)$ et $2p_C(\vec{\rho}_C)$.

$$2p\pi^+ = \frac{2p_B^+(\vec{\rho}_B) + 2p_C^+(\vec{\rho}_C)}{\sqrt{2(1 + S_{2p})}} \qquad (14)$$

Les expressions analytiques des orbitales atomiques et de l'intégrale de recouvrement sont de la forme suivante:

$$2p_B^{\pm}(\vec{\rho}_B) = \left(\frac{(2\alpha)^5}{4!}\right)^{1/2} \rho_B \exp(-\alpha \rho_B)\, Y_1^{\pm 1}(\theta_B, \varphi_B)$$

$$S_{2p} = \exp(-\alpha r) \cdot \left[\frac{(\alpha r)^5}{15} + \frac{2}{5}(\alpha r)^3 + \alpha r + 1\right]$$

$(\rho_B, \theta_B, \varphi_B)$ sont repérées par rapport au noyau B.

$$\rho_{B,C} \simeq \rho_1 \left(1 \pm \frac{r}{\rho_1} \cos\theta_1\right) \quad \text{au premier ordre en } \frac{r}{\rho_1}.$$

La relation 14 conduit à l'expression de la forme asymptotique pour la fonction d'onde associée à l'orbitale moléculaire $2p\pi_u$:

$$2p\pi_u = \left(\frac{(2\alpha)^5}{4!}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{2p})}} Y_1^1(\theta_1, \varphi_1) \cdot 2\,ch\left(\frac{\alpha r}{2}\cos\theta_1\right) \rho_1 \exp -\alpha\rho_1$$

La quantification des harmoniques sphériques est ici le long de l'axe Oz_1, parallèle à $\vec{r_e}$. On peut par rotation les rapporter à l'axe internucléaire de la collision $\vec{R}$.

D'autre part, utilisant le fait que les contributions importantes à l'interaction d'échange sont associées à un électron localisé le long de l'axe internucléaire R, on pourra remplacer θ_1 par $\gamma = (\vec{r}, \vec{R})$ dans les fonctions angulaires $ch\left(\frac{\alpha r}{2}\cos\theta_1\right)$.

La comparaison des expressions obtenues pour les orbitales moléculaires LCAO et de l'expression générale(13)permet de déterminer la dépendance angulaire $A(\theta)$ pour chaque état électronique de la molécule.

L'expression de l'interaction d'échange s'en déduit par application de la formule de Landau-Herring. Il apparaît ainsi que *cette interaction dépend des coordonnées internes du triatome r et γ*. La forme explicite de l'interaction d'échange est détaillée dans la référence 103 .

Cette méthode peut être appliquée au cas où r varie de façon significative: par exemple si la molécule se trouve dans un état électronique dissociatif [108].

L'interaction d'échange dans le cas d'une collision ion-molécule possède le même type de dépendance en fonction de la distance internucléaire R que dans le cas d'une collision ion-atome:

$$\Delta(R) \sim R^{\frac{1}{\alpha_{BC}} + \frac{1}{\alpha_A} - 1} \cdot \exp -\frac{R}{2}(\alpha_{BC} + \alpha_A)$$

où $\alpha_{BC} = \sqrt{2I_{BC}}$, $\alpha_A = \sqrt{2I_A}$

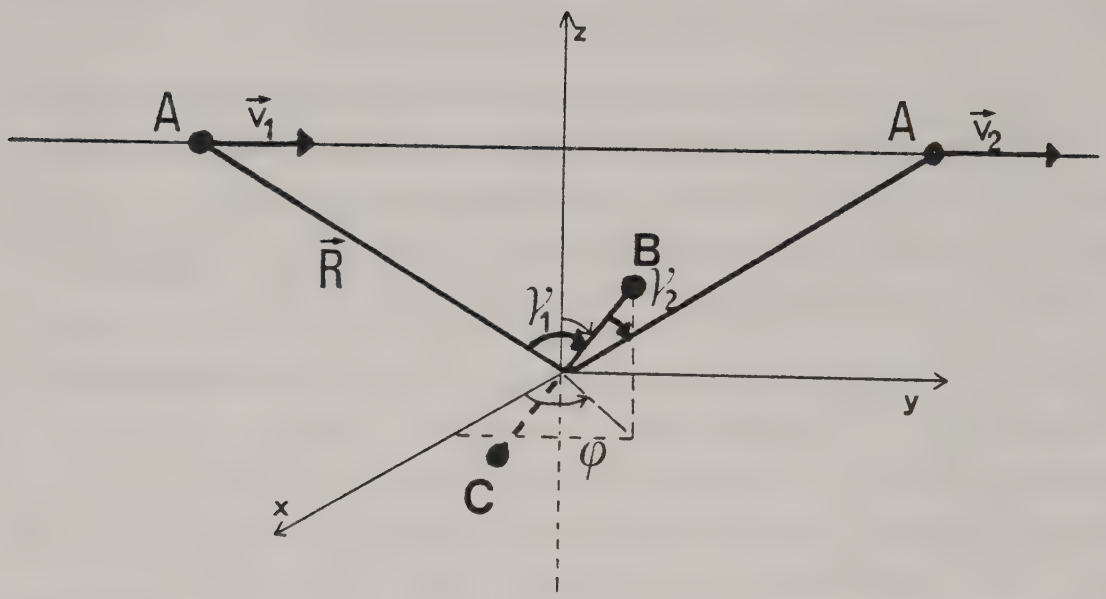


fig.64

Cependant, le traitement de l'échange de charge dans les collisions ion-diatome ne consiste pas simplement à se ramener au cas atome-atome en calculant une valeur moyenne de l'interaction d'échange, pour toutes les valeurs de γ (r étant fixé à r_e dans le cas discuté ici).
En effet le schéma (fig.64) illustre le fait que la probabilité de transition n'est pas en général la même lorsque les partenaires de la collision s'approchent et s'éloignent: la valeur de la probabilité pour un passage, ainsi que la distance critique R_c dépendent de γ(et de r le cas échéant). Actuellement *les travaux théoriques en cours* font intervenir *le calcul de l'interaction d'échange et de la probabilité de transition pour chaque trajectoire*, pour laquelle on fixe: la vitesse de collision v, le paramètre d'impact b, l'orientation de la molécule (β ,φ) par rapport au faisceau incident.
Les résultats des calculs [108] relatifs aux réactions d'échange de charge dans les collisions H_2^++Mg, H_2^++ Cs permettent de rendre compte de façon très satisfaisante des résultats expérimentaux récents obtenus par D.De Bruijn et collaborateurs[109].

CONCLUSION

Au cours de ces dernières années, le développement des techniques d'analyse différentielle en angle et en énergie des particules diffusées après collision a permis d'étudier en détail un grand nombre de systèmes collisionnels atome(ion)-atome. Les principaux mécanismes responsables des réactions d'excitation électronique induites par collision aux énergies moyennes sont maintenant relativement bien compris; ils sont interprétés en termes de transitions entre états de la quasi-molécule diatomique formée pendant la collision, dans le cadre du modèle de promotion.

Notre contribution étend l'étude des collisions entre particules lourdes dans le domaine des énergies moyennes aux systèmes atome(ion)-molécule diatomique, en prenant appui sur le savoir expérimental et théorique précédemment acquis notamment dans notre laboratoire.

Dans le cas d'une collision atome-molécule, trois mécanismes d'excitation sont à considérer: l'excitation électronique du projectile (A) ou de la cible moléculaire (BC), l'excitation vibrationnelle et rotationnelle de la molécule diatomique BC. Etant donné l'ordre de grandeur des vitesses de collision étudiées ici, ($0.03 < v < 0.2$ua) les temps caractéristiques de collision t_{col}, de vibration t_{vib} et de rotation t_{rot} sont tels que *le vecteur internucléaire $\vec{r}$ du diatome reste fixe dans l'espace pendant la collision* $\vec{r} \simeq \vec{re}$. Dans ces conditions, une excitation rovibrationnelle importante de la molécule peut être observée dans les deux cas suivants: d'une part, pour des collisions violentes se produisant aux petits paramètres d'impact ($b \lesssim \frac{re}{2}$) , d'autre part si les transitions électroniques sont induites par une interaction qui dépend de façon significative de la distance internucléaire r ou de

l'orientation de l'axe du diatome .

Ce travail montre que dans le domaine expérimental exploré ($0.2 < E < 3keV$, $0 < \theta < 3°$) on peut décrire les réactions d'excitation électronique de la molécule par des *transitions verticales à partir de l'état initial* $BC(X,v=0)$. La mesure de la distribution vibrationnelle de certains états électroniques excités de la molécule permet de conclure que l'interaction responsable de ces transitions dépend peu des coordonnées internes du triatome.

Les résultats expérimentaux relatifs aux processus d'excitation directe et d'échange de charge dans les collisions He^+-BC mettent en évidence les caractères communs suivants:

(i) l'échange de charge quasi résonant est le processus inélastique dominant aux petits angles réduits τ dans les collisions He^+-N_2, O_2,CO,NO.

(ii) quand l'angle réduit augmente, l'échange de charge peuple d'autres voies exothermiques et endothermiques, l'excitation des voies endothermiques prévalant fortement sur celles des voies exothermiques.

Ces résultats sont très similaires à ceux obtenus dans les collisions He^+-gaz rare. Ils suggèrent d'attribuer, comme dans le cas ion-atome, l'excitation des voies exothermiques et endothermiques à des mécanismes distincts: *transition directe* induite par l'interaction d'échange, et transition de un ou deux électrons se produisant lors de *croisements entre états moléculaires* respectivement.

Le bien fondé de la généralisation aux collisions atome-molécule des mécanismes de transition électronique invoqués pour rendre compte des processus inélastiques dans les collisions atome-atome est établi par la comparaison des systèmes simples ionique He^+- H_2 et neutre He-H_2. En particulier cette comparaison illustre clairement le rôle de la lacune $1s_{He}$ qui devient une lacune interne dans la quasi molécule formée dans une collision He^+-BC et donne lieu à une série de transitions à deux électrons corrélés analogues à l'effet Auger.

Ce travail conduit à l'extension du modèle de promotion aux systèmes triatomiques. Pour les systèmes simples mettant en jeu l'interaction de trois couches K les diagrammes de corrélation des orbitales moléculaires du triatome qui représentent l'énergie des orbitales moléculaires en fonction des coordonnées internes R et r, sont construits. Ils permettent de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail et en particulier d'interpréter des processus spécifiquement triatomiques tels que l'excitation d'un ou de deux électrons vers le niveau $2p\sigma_{H_2}$ dans les collisions $He-H_2$, He^+-H_2 et H_2^+-He.
La comparaison des cubes de corrélation relatifs aux deux conformations spatiales C_{2v} et $C\infty v$ du triatome HeH_2 met en évidence le fait que certains mécanismes de transition électronique sont favorisés au voisinage de certaines symétries. C'est le cas par exemple des transitions induites aux croisements des orbitales moléculaires 2a'-3a' et 2a'-1a" (couplage rotationnel) qui devraient être favorisées au voisinage de la symétrie C_{2v}. Le traitement quantitatif pour les collisions $He^{(+)}-H_2$ est actuellement en cours au laboratoire[111].

L'ensemble de ces résultats suggère de nouveaux développements sur le plan expérimental. Afin d'accéder à une information plus détaillée sur les mécanismes de transition, il serait en particulier intéressant d'étudier la dépendance de certains processus d'excitation électronique en fonction de l'orientation de l'axe internucléaire du diatome par rapport à la vitesse de collision.Une première étape dans cette voie est illustrée par les nouvelles expériences sur l'échange de charge dissociatif réalisées au FOM Institut (Amsterdam)[109]. Des résultats récents de mesure de polarisation de photon en coïncidence avec la détection de proton dans la réaction:

$$H_2^+ + He \longrightarrow H_2^{+*} + He \longrightarrow H^+ + H^*(2p) + He$$

obtenus par Jaecks et collaborateurs [110] en constitue un autre exemple.

L'étude des transitions non adiabatiques induites dans les collisions atome-molécule à basse énergie pour lesquelles les degrés de liberté internes de la molécule sont progressivement "dégelés" devrait constituer un autre axe de développement expérimental qui se situe dans la continuité de ce travail.

REFERENCES

1. Nous dirons que la distribution vibrationnelle d'un état électronique excité est en accord avec le principe de Franck-Condon quand elle s'identifie à celle obtenue en calculant le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelle de l'état initial et de l'état final considéré.

2. J.C.Brenot, D.Dhuicq, J.P.Gauyacq, J.Pommier,V.Sidis, M.Barat and E.Pollack. Phys.Rev.11,1245, (1975)

3. M.Barat, D.Dhuicq, R.François, R.Mc Carroll, R.D. Piacentini and A.Salin.J.Phys.B,5, 1343, (1972) J.C.Brenot, J.Pommier, D.Dhuicq and M.Barat J.Phys.B 8, 448, (1975)

4. U.Fano and W.Lichten, Phys.Rev.Lett. 14 , 627, (1965)

5. M.Barat and W.Lichten, Phys.Rev.A 6, 211, (1972)

6. C.Lehmann and G.Liebfried,Z.Phys.172,465,(1962)

7. R.F.Holland and W.B.Maier,J.Chem.Phys.55,1299,(1971)

8. J.A.Serri, A.Morales, W.P. Moskowitz, D.E. Pritchard, C.A.Becker and J.L. Kinsey, J.Chem.Phys. 72, 6304, (1980)

9. M.Faubel and J.P.Toennies.Advances in Atomic and Molecular Phys ics. 13, 229 (1977)

10. H.G. Bennetwitz, K.H. Kramer, W. Paul, and J.P. Tœnnies, Z. Physik 177, 84 (1964)

11. M.Faubel, K.Rudolph and J.P. Toennies.ICPEAC IX, Abstracts of papers, 1 , 49, (1975) J.S. Risley and R.Geballe Editors)

12. J.Schaefer and W.A. Lester Jr, J.Chem.Phys.,62, 1913, (1975)

13. F.Linder, ICPEAC XI. Invited papers and progress reports p.535, (1979) (Oda Takayanagi Editors)

14. J.Krutein and F.Linder, J.Chem.Phys., 71, 599, (1979)

15. V.Hermann, H.Schmidt and F.Linder, J.Phys.B,11,493,(1978)

16. F.A.Gianturco, U.Gierz and J.P.Toennies, J.Phys.B 14, 667, (1981)

17. A.W.Kleyn, thèse d'état (FOM Institut, Amsterdam,Hollande)

18. F.A.Herrero and J.P.Doering, Phys.Rev.A, 5, 702,(1972)

19. N.Kobayashi, Y.Itoh and Y.Kaneko, J.Phys.Soc.Japan, 45, 617,(1978) ; J.Phys.Soc.Japan,46, 208, (1979)

20. Y.Itoh, N.Kobayashi and Y.Kaneko, J.Phys.B, 14 ,679(1981)

21. A.Lebéhot and R.Campargue, J.Phys.B,15, 1711, (1982)

22. D.Dowek, D.Dhuicq, J.Pommier, Vu Ngoc Tuan, V.Sidis and M.Barat, Phys.Rev.A, 24, 2445, (1981) (Article I, annexe du chapitre III)

23. M.Barat, ICPEAC VIII, Invited lectures and progress reports, p.44 (1973) (B.C.Cobic and M.V.Kurepa editors) B.Fastrup,G.Hermann and K.J.Smith, Phys.Rev.A,3, 1591, (1971)

24. J.Fayeton, A.Pernot, P.Fournier and M.Barat, Le Journal de Physique, 32, 743 (1971)

25. a) S.M.Fernandez, F.J.Eriksen, A.V.Bray and E.Pollack, 12, 1252, (1975)
b) A.V.Bray, D.S.Newman and E.Pollack, Phys.Rev.A, 15, 2261 (1977)
c) N.Andersen, M.Vedder, A.Russek and E.Pollack, J.Phys.B,11, L493,(1978)
d) M.Vedder,H.Hayden and E.Pollack, Phys.Rev.A, 23, 2933, (1981)

26. H.Inouye, K.Niurao and Y.Sato, J.Chem.Phys. 64, 1250(1976) Y.Sato,K.Niuaro, H.Takagi and Inouye, J.Chem.Phys. 65 3952 (1976)

27. R.K.Preston and J.C.Tully, J.Chem.Phys.,54, 4297,(1971) C.W.Bauschlicher, S.V. O'Neil, R.K.Preston,H.F.Schaefer and C.F. Bender, J.Chem.Phys.,59, 1268,(1973) et référence 47.

28. R.N.Porter and M.Karplus, J.Chem.Phys.,40, 1105,(1964)

29. W.A.Lester Jr.,J.Chem.Phys.,53,1511(1970) ;
54, 3171,(1971); 57,3028 (1972)
W.Kutzelnigg, V.Staemmler and K.Hoheisel, Chem.Phys.
1, 27,(1973)

30. A.M.Arthurs and A.Dalgarno, Proc.R.Soc. A256,540(1960)

31. W.A.Lester Jr. and J.Schaefer, J.Chem.Phys., 59,
3676 (1973)

32. P.Mc Guire, J.Chem.Phys.,65,3275,(1976)

33. H.E.Van Den Bergh, M.Faubel and J.P.Toennies,
Faraday Discuss.Chem.Soc. 55 , 203, (1973)

34. K.T.Tang, Phys.Rev.A, 187, 122, (1969)
E.F.Hayes, C.A.Wells and D.J.Kouri, Phys.Rev.A,
4, 1017,(1971)

35. P.Mc Guire and D.J.Kouri, J.Chem.Phys.60, 2488,(1974)

36. a) K.J.McCann and M.R.Flannery, J.Chem.Phys. 63,4695,(1975)
b) K.J.McCann and M.R.Flannery, J.Chem.Phys. 69,5275,(1978)

37. R.A. La Budde and R.Bernstein,J.Chem.Phys.,55, 5499,(1971)

38. E.Teloy, ICPEAC X,p.591, Invited papers and progress
reports(1978) (G.Watel Editor)

39. D.Secrest, J.Chem.Phys. 62, 710,(1975)

40. R.J.Cross, J.Chem.Phys. 51, 5163,(1969)

41. H.Rabitz, J.Chem.Phys. 57, 1718 (1972); 59,943,(1973); 60 2057,(1974)

42.P.McGuire and D.J.Kouri, J.Chem.Phys. 60, 2488(1974)

43.R.T.Pack, J.Chem.Phys. 60, 633,(1974)

44. a)R.Schincke, M.Dupuis and W.A.Lester Jr., J.Chem.Phys. 72, 3909 (1980)
b)R.Schincke, J.Chem.Phys.,72, 3916, (1980)

45. M.A.Wartell and R.J.Cross, J.Chem.Phys.,55, 4983,(1971)

46. F.S. Collins, R.K.Preston and R.J.Cross, Chem.Phys.Lett. 25, 608, (1974)

47. C.F.Giese and W.R.Gentry, Phys.Rev.A 10,2156,(1974)

48 R. McCarroll and A. Salin, J.Phys.B 1, 137 (1968)
D.R. Bates and A.R. Holt Proc. Roy. Soc. A 292, 168 (1966)

49. R.Schincke Chem.Phys.,24, 379 (1977)

50. Y.Itikawa, Phys.Rev.A, 3 , 831,(1971)

51. L.D.Landau, Phys.Z.Sowjet Union 2, 46, (1932)
C.Zener, Proc.R.Soc., Ser A 137, 696, (1932)

52. W.R.Gentry and C.F.Giese, Phys.Rev.A,11, 90 (1975)

53. F.Schneider and L.Zülicke, Chem.Phys.Letters, 67,491(1979)

54. J.Baudon, J.Phys.B, 6, 850,(1973)

55. P.Sigmund, Phys.Rev.A 14, 996,(1976)
P.Sigmund, J.Phys.B, 11 L145 (1978)

56. N.Andersen, M.Vedder, A.Russek and E.Pollack
J.Phys.B,11, 1493 (1978)
N.Andersen, M.Vedder, A.Russek and E.Pollack
Phys.Rev.A, 21, 782, (1980)

57. P.Sigmund, J.Phys.B, 14, L 321(1981)
M.Jakas, Phys.Rev.A, 25, 1782,(1982)

58. A.Russek and R.G.Garcia, Phys.Rev.A 26, 1924,(1982)
R.Snyder and A.Russek, Phys.Rev.A 26, 1931, (1982)

59. Des expériences récentes de mesure de perte d'énergie dans les collisions H^--CO_2 à 0.5 keV(Vu Ngoc Tuan, V.Esaulov, J.P.Gauyacq, abstracts ICPEAC Berlin 1983) mettent en évidence des écarts aux prédictions du principe de Franck Condon *stricto sensu* en ce qui concerne la position du pic correspondant à la réaction d'échange de charge $H^- + CO_2 \longrightarrow H + CO_2^- (^2\Pi_u)$.

60. E.Gustafsson and E.Lindholm, Arkiv for Fysik,18,219(1960)
R.F.Stebbings, A.C.H.Smith and H.Ehrhardt, J.Chem.Phys. 39,968, (1963)
D.W.Koopman, Phys.Rev.A, 166, 57 (1968)
R.Browning, C.J.Latimer and H.B.Gilbody,J.Phys.B 2, 534 (1969)

61. T.F.Moran and R.J.Conrads, J.Chem.Phys. 58,3793,(1973)

62. T.R.Govers, M.Gérard,G.Mauclaire and R.Marx
Chem.Phys. 23, 411 (1977)

63. M.Gérard-Ain, thèse d'état, Orsay et références inclues.

64. P.J. Wehrenberg and K.C.Clark, Phys.Rev.A 8, 173, (1973)

65. R.C.Isler and R.D.Nathan, Phys.Rev.A 6 ,1036 (1972)
F.J.Eriksen and D.H.Jaecks Phys.Rev.Letters 36,1491,(1976)

66. G.Comtet, thèse d'état Orsay et références inclues

67. a) J.H.Moore Jr. and J.P.Doering,Phys.Rev.A 177 218,(1969)
b) J.H.Birely Phys.Rev.A 10, 550, (1974)
c) J.D.Kelley, G.H.Bearman, H.H.Harris and J.J.Leventhal, J.Chem.Phys. 68, 3347,(1978)
d) G.H.Bearman, J.D.Earl, H.H.Harris, P.B.James and J.J.Leventhal Chem.Phys.Lett. 44, 471,(1976)

68. M.Lipelēs, J.Chem.Phys. 51, 1252 (1969)

69. J.D.Kelley, G.H.Bearman, H.H.Harris and J.J.Leventhal, Chem.Phys.Lett. 50 295,(1977)

70. V.M. Lavrov,M.R.Gochitashvili, V.A.Ankudinov and B.I. Kikiani, Sov.Phys.JETP 51, 260, (1980)

71. V.A.Gusev, G.N.Polyakova, V.F.Erko, Ya.M.Fogel and A.V.Zats ICPEAC VI abstracts,p.809 (1969)

72. a)E.G.Jones, R.L.C.Wu, B.M.Hughes and T.O.Tiernan, D.G.Hopper, J.Chem.Phys. 73, 5631,(1980)
b)R.L.C.Wu and D.G.Hopper, Chem.Physics 57, 385 (1981)

73. D.G.Hopper, Int.Journal of Quantum Chemistry 12, 305 (1978)
D.G.Hopper, J.Chem.Phys. 73, 3289, (1980)
D.G.Hopper, J.Chem.Phys. 73, 4528, (1980)

74. J.P. Doering, Ber.Bunsenges, Phys.Chem.Berlin,593(1973)
J.H.Moore,Phys.Rev.A, 9 2043 (1974)
J.H.Moore and J.P.Doering, J.Chem.Phys. 52, 1692(1970)

75. Y.Sato, M.Kikuchi and H.Inouye, Phys.Rev.A 25,3376(1982)

76. W.L.Hodge Jr., A.L.Goldberger M.Vedder and E.Pollack, Phys.Rev.A, 16, 2360,(1977)

77. K.T.Gillen and A.W.Kleyn, Chem.Phys.Lett. 72, 509,(1980)

78. T.Matsuo,N.Kobayashi and Y.Kaneko, J.Phys.Soc.Japan 51 1558 (1982)

79. J.A.Silver, N.C.Blais and G.H.Kwei, J.Chem.Phys. 71 3412,(1979)

80. D.R.Herschbach, Adv.Chem.Phys. 10, 319 (1966) E.A.Gislason, Alkali Halide Vapors, Eds P.Davidovits and D.L. Mac Fadden (Academic Press,N.Y.1979)p.415

81. J.C.Tully:Dynamics of Molecular Collisions, part.B, Ed.W.H.Miller (Plenum Press N.Y. 1976)

82. M.S.Child :Atom Molecule Collision Theory, Ed.R.B. Bernstein (Plenum Press,N.Y. 1979)

83. M.M.Hubers, A.W.Kleyn and J.Los,Chem.Phys. 17,303, (1976) C.W.A.Evers, A.E.De Vries and J.Los 29, 399 (1978)

84. G.Parlant, thèse doctorat d'état (1982) Orsay.

85. E.A.Gislason and E.M.Goldfield,Phys.Rev.A 25, 2002,(1982)

86. E.A.Gislason, A.W.Kleyn and J.Los, Chem.Phys. 59,91,(1981)

87. J.C.Brenot,J.Pommier, D.Dhuicq and M.Barat,J.Phys.B 8, 448, (1975)

88. M.Barat, J.C.Brenot, D.Dhuicq, J.Pommier, V.Sidis, R.E.Olson, E.J.Shipsey and J.C.Brownes,J.Phys.B 9 , 269,(1976)
V.Sidis, J.C.Brenot, J.Pommier, M.Barat, O.Bernardini D.C.Lorents and F.T.Smith, J.Phys.B 10, 2431,(1977)

89. Y.N.Demkov, Sov.Phys.JETP 18, 138,(1964)
W.Meyerhof, Phys.Rev.Lett. 22, 1341, (1973)

90. N.Andersen ICPEAC (XI) invited and progress reports p.301(1979) (Oda Takayanagi editors) (et références inclues).
S.E.Nielsen, N.Andersen, T.Andersen, J.Ostgaard Olsen and J.S.Dahler, J.Phys.B 11, 3187, (1978)

91. J.C.Brenot, D.Dhuicq, J.P.Gauyacq, J.Pommier, V.Sidis, M.Barat and E.Pollack, Phys.Rev.A 11, 1245, (1975)

92. D.H.Jaecks, W.de Rijk and P.J.Martin, ICPEAC VII Abstracts of papers p.424 (1971)(North Holland Amsterdam)

93. W.A. Chupka, J.Berkowitz and M.E. Russel, Abstracts of papers, ICPEAC VI M.I.T.Cambridge (1969) p.71
F.Schneider, U.Havemann, L.Zülicke, V.Pacak, K.Birkinshaw and Z.Herman.Chem.Phys.Lett. 37, 323 (1976)

94. R.K.Preston, D.L.Thomson and D.R.Mc Laughlin, J.Chem. Phys. 68, 13, (1978)

95. C.Kubach, C.Benoit, V.Sidis, J.Pommier,M.Barat, J.Phys.B 9, 2073 (1976)

96. J.C.Houver, J.Fayeton and M.Barat, J.Phys.B 7, 1358 (1974)
C.Benoit and J.P.Gauyacq, J.Phys.B, 9 L 391, (1976)

97. G.J.N.E. De Vlieger, J.Van Eck, D.Van Pijkeren and H.G.M. Heidemen, J.Phys.B 14, 3943 (1981)

98. Solov'ev, Sov.Phys. JETP 54, 893 (1981)
C.Courbin-Gaussorgues,V.Sidis and J.Vaaben, soumis à J.Phys.B (novembre 1982)

99. T.R.Govers, C.A. Van de Runstraat and F.J.de Heer Chem.Phys. 9, 285 (1975)

100. S.Krummacher,V.Schmidt andF.Wuilleumier, J.Phys.B, 13, 3993 (1980)

101. H.Lefebvre Brion, Chem.Phys.Lett.,9, 463 (1971)
H.Lefebvre Brion and C.M.Moser, J.Chem.Phys., 44, 2951 (1966)

102. B.M.Smirnov, Asymptotic Methods in the Theory of Atomic Collisions, Atomizdat, M.,1973.
E.E.Nikitin and B.M.Smirnov, Sov.Phys.Usp. 21, 95, (1978)

103. Charge exchange processes in ion-molecûle collisions. V.Sidis (à paraître)

104. C.Hering, Rev.Mod.Phys. 34, 631, (1962)
B.M.Smirnov, Sov.Phys.JETP 20, 345 (1965)

105. E.E.Nikitin, Adv.Quantum Chem. 5, 135 (1970)

106. V.I.Bylkin, L.A.Palkina and B.M.Smirnov Sov.Phys.JETP 32, 540, (1970)
A.V.Evseev, A.A.Radtsig and B.M.Smirnov, Sov.Phys.JETP 50, 283 (1979)
A.V.Yevseyev, A.A.Radtsig and B.M. Smirnov, J.Phys.B 15, 4437,(1982)

107. J.C.Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids 1 (Mac Graw Hill Book Company)

108. V.Sidis and D.De Bruijn, ICPEAC XIII, Abstracts of papers,(1983)

109. D.De Bruijn et al.ICPEAC Berlin 1983

110. D.H.Jaecks, O.Yenen M.Natarajan and D.Mudler Phys.Rev.Lett., 50 , 825 (1983)

111. V. Sidis, C. Kubach et C. Courbin-Gaussorgues 9è Colloque sur la Physique des collisions atomiques et électroniques
Nice 12,13,14 Mai 1982. Poster J. 12 p.19

RESUME

L'objet de ce travail est l'étude expérimentale des processus d'excitation directe et d'échange de charge dans les collisions atome (ou ion positif)-molécule (He, He^+-H_2, N_2, O_2, CO, NO) aux énergies moyennes $0.2 < E < 3$ keV. Une interprétation qualitative des mécanismes d'excitation électronique en termes de transition entre états de la quasi-molécule formée pendant la collision est proposée dans le cadre d'une extension du modèle de promotion des orbitales moléculaires aux systèmes triatomiques.

MOTS CLES

- Collisions atome-molécule aux énergies moyennes
- Mesures doublement différentielles en angle et en énergie
- Excitation électronique et vibrationnelle
- Echange de charge
- Transitions non adiabatiques
- Extension du modèle de promotion aux systèmes collisionnels triatomiques.